

**Leonardo Ulian Lopes**

**Otimização da Fabricação de Ímãs à  
base de Nd-Fe-B via Processo de  
Moldagem de Pós por Injeção**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Otimização da Fabricação de Ímãs à base de Nd-Fe-B via Processo de Moldagem de Pós por Injeção**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.-Ing.

Co-Orientador: Thomas Hartwig, Dr.-Ing

**Leonardo Ulian Lopes**

Florianópolis – SC

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lopes, Leonardo Ulian

Otimização da fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B via  
processo de moldagem de pós por injeção / Leonardo Ulian  
Lopes ; orientador, Paulo Antônio Pereira Wendhausen ;  
coorientador, Thomas Hartwig. - Florianópolis, SC, 2014.  
105 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ímãs de Terras  
Raras. 3. Nd-Fe-B. 4. Moldagem de Pós por Injeção. 5.  
Propriedades Magnéticas. I. Wendhausen, Paulo Antônio  
Pereira. II. Hartwig, Thomas. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais. IV. Título.



Leonardo Ulian Lopes

## Otimização da Fabricação de Ímãs à base de Nd-Fe-B via Processo de Moldagem de Pós por Injeção

Esta Tese foi julgada aprovada para obtenção do título de *Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 8 de Agosto de 2014.

---

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador, PGMAT - UFSC

---

Prof. Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen  
Orientador/Presidente, Depto. Eng. Mecânica - UFSC

### **Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf,  
Membro Externo – USP/SP

---

Dr. Hidetoshi Takiishi  
Membro Externo – IPEN/SP



**Banca Examinadora (*cont.*)**

---

Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein  
Depto. Eng. Mecânica – UFSC

---

Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens  
Depto. Eng. Mecânica – UFSC

---

Prof. Dr. João Cardoso de Lima  
Depto. de Física – UFSC



## Agradecimentos

Inicialmente, agradeço ao meu orientador, Prof. Paulo Wendhausen que, desde os tempos do curso de graduação abriu a possibilidade para que eu entrasse nesta área do conhecimento, na qual tenho permanecido e continuo aprendendo dia a dia. Agradeço pela orientação, discussões relevantes e por me manter no caminho que julgava ser o correto (e que hoje devo concordar que eram mesmo) e culminaram na conclusão desta tese.

Agradeço cordialmente meu co-orientador Dr. Thomas Hartwig, que ofereceu incondicional apoio à realização do doutorado-sanduíche em sua instituição, Fraunhofer IFAM-Bremen, à qual sou grato por disponibilizar seu excelente time de técnicos e pesquisadores. Ainda em relação ao Dr. Hartwig, considero essenciais suas contribuições técnicas e sugestões que carregam toda sua experiência na área da MPI. Agradeço pessoalmente ao chefe do departamento de Metalurgia do Pó, Prof. Dr. Frank Petzoldt e ao diretor da área de Moldagem e Materiais Funcionais, Prof. Dr. Matthias Busse.

Ainda no Fraunhofer IFAM, agradeço a todos que me apoiaram nas discussões para o desenvolvimento deste tema de pesquisa, especialmente à colega Dr. Nil Ünal pela valiosa colaboração e amizade, e ao colega Pablo Fook por ter participado ativamente no experimental desenvolvido neste tema durante seu estágio no Fraunhofer IFAM.

De volta ao Brasil, agradeço ao amigo Dr. Cristiano Teixeira pelo compartilhamento de esforços no desenvolvimento da linha de pesquisa em terras raras, e pelo constante esforço na busca pela melhoria de nossa infraestrutura. Ao Dr. Edson Santos agradeço pelas grandes contribuições neste trabalho, sobretudo por sua experiência em técnicas de caracterização de materiais que tornou possível, pelo seu comprometimento, muitos dos resultados aqui descritos, essenciais para a interpretação dos fenômenos encontrados e contribuindo para a qualidade deste documento.

Aos colegas de laboratório Matheus Carvalho, Rafael Sottili, Luiz Justo, Leandro Evangelista, Rubem Eger pela amizade de suporte.

À minha família que mesmo à distância manifesta seu incondicional apoio em minha carreira, e à minha namorada, Patricia, que esteve, mesmo que não fisicamente, ao meu lado a cada dia desta jornada.



## Acknowledgements

Initially, I thank my advisor, Prof. Paulo Wendhausen that back in time of the undergraduate program opened the possibility for me to get into this area of knowledge, in which I have been still nowadays and learning each day a bit more. I appreciate the guidance, relevant discussions and for keeping me on the path he thought that was the correct one (and today I agree he was right) culminating in the completion of this thesis.

I cordially thank my co-advisor Dr. Thomas Hartwig, who offered unconditional support to the development of a doctoral internship at his institution, Fraunhofer IFAM-Bremen, for which I am grateful, providing his excellent team of technicians and researchers. About Dr. Hartwig, I do consider his technical contributions essential, also his suggestions that carry all his experience in the area of PIM. I personally thank the head of Powder Metallurgy Department, Prof. Dr. Frank Petzoldt and the director of Shaping and Functional Materials, Prof. Dr. Matthias Busse for the opportunity.

Also in Fraunhofer IFAM, I thank everyone who supported me in discussions to develop this research topic, especially my colleague Dr. Nil Ünal for the valuable collaboration and friendship, and my colleague Pablo Fook for having actively participated in the experimental development of this theme during his internship at Fraunhofer IFAM.

Back in Brazil, I thank my friend Dr. Cristiano Teixeira by sharing efforts in the development of rare earths research topic, and the constant struggle in the pursuit of improving our infrastructure. To Dr. Edson Santos, thanks for the great inputs in this work, especially for his expertise in materials characterization, that made possible, by his commitment, many of the results described here, essential for the interpretation of the phenomena that improved the quality of this document.

To my laboratory colleagues Matheus Carvalho, Rafael Sottili, Luiz Justo, Leandro Evangelista, Rubem Eger for friendship and support.

To my family that, even remotely, expresses its full support in my career, and to my girlfriend, Patricia, who, even if not personally, has been by my side every day of this journey.





*“Coloque a lealdade e a confiança acima de qualquer coisa; não te alies aos  
moralmente inferiores; não receies corrigir teus erros”*

*Confúcio*



## RESUMO

A utilização de ímãs em automóveis elétricos e híbridos, geração eólica de alta eficiência e motores elétricos de alto rendimento demandam propriedades magnéticas que, atualmente, só são adequadamente alcançadas por super-ímãs à base de TR-Fe-B (TR = Nd, Pr, Dy). A metalurgia do pó é atualmente a técnica empregada na fabricação destes componentes, pois possibilita obter uma microestrutura, aliada a elevados níveis de textura, que permite otimizar as principais propriedades magnéticas. Atualmente, no entanto, outros quesitos vêm sendo impostos, não limitados apenas à sua fabricabilidade e desempenho, mas também à economia de matérias-primas críticas, como os terras-raras Nd, Pr e Dy. Neste particular, o processo de moldagem de pós por injeção (MPI), tem sido apontado como técnica alternativa com potencial de minimizar as deficiências apontadas, e portanto, uma contribuição importante para o estado-da-arte da produção de ímãs à base de TR-Fe-B. No âmbito desta tese procurou-se abordar aspectos relevantes da viabilidade técnica do processo MPI para fabricação de ímãs à base de TRs com propriedades magnéticas similares aos fabricados através do processo estabelecido da metalurgia do pó tradicional. Foram estudados os principais parâmetros do processo, como a definição do sistema ligante e formulação da carga de injeção, os processos termo-químicos de extração dos ligantes, ciclos de sinterização e tratamento térmico. Foi observada direta relação do teor de carbono e oxigênio, após a sinterização, com as propriedades magnéticas finais, de modo que o teor destes elementos buscou ser minimizado com a otimização de parâmetros de processamento. Deste modo, foi possível atingir valores de coercividade superiores a 1500 kA/m. O método de geração de textura cristalina durante a injeção também foi estudado e encontrou-se uma relação do grau de textura obtido com a intensidade do campo de alinhamento e com a carga de sólidos na carga de injeção. Nas condições de processo mais favoráveis, obteve-se um grau de textura de cerca de 95 % e remanência de 1,16 T. A avaliação dimensional dos ímãs sinterizados mostrou que não há distorções ou perda de forma, e que em amostras anisotrópicas a anisotropia do encolhimento é proporcional ao grau de textura presente. O mecanismo de influência do carbono nas propriedades magnéticas foi avaliado através da microestrutura, que identificou que a presença deste elemento em altos teores causa a desproporção da fase 2:14:1 com formação de ferro livre. Já em menores teores, não foi detectada a formação de ferro livre, sendo que a formação de nano-precipitados intragranulares, possivelmente de carbeto de neodímio, pode ser a responsável pela redução da coercividade observada.



## ABSTRACT

The use of magnets in electric and hybrid cars, high efficiency wind generation and high performance electric motors require magnetic properties that currently can only be properly achieved by super-magnets based on RE-Fe-B (RE = Nd, Pr, Dy). Powder metallurgy is currently the technique used in the manufacture of such components, since it allows tailoring the microstructure, combined with high levels of texture, which allows the optimization of key magnetic properties. Presently, however, other issues have been imposed, not just limited to its manufacturability and performance, but also to the use of critical raw materials such as rare earth elements Nd, Pr and Dy. In this regard, the process of powder injection molding (PIM) has been touted as an alternative technique capable of minimizing the drawbacks, and therefore an important contribution to the state-of-the art production of RE-Fe-B based magnets. This thesis sought to cover relevant aspects of the technical feasibility of the PIM process for the manufacture of RE-based magnets with magnetic properties similar to those manufactured by the established powder metallurgy process. The main process parameters, such as the definition of the binder system and formulation of feedstock, thermo-chemical processes of binders extraction, sintering cycles and heat treatment were studied. It was observed direct relationship of carbon and oxygen after sintering with the final magnetic properties, so that the content of these elements aimed to be minimized by optimizing processing parameters. Thus, it was possible to reach values of coercivity above 1500 kA/m. The texture generation method during injection molding was also studied and found a relationship between the degree of texture with the aligning field strength and with powder loading in the feedstock. Under most satisfactory conditions, it was obtained a degree of texture of about 95% and remanence of 1.16 T. Dimensional evaluation of the sintered magnets showed no distortion, or shape loss and found that the anisotropic shrinkage is proportional to the present degree of texture. The action mechanism of carbon on magnetic properties was evaluated through the microstructure investigation, which identified that the presence of this element in high concentrations cause the disproportionation of 2:14:1 phase with formation of alpha iron. However, in lower levels, the formation of alpha iron could not be detected, being the presence of intragranular nano-precipitates, possibly neodymium carbide, admitted to be responsible for the observed reduction in coercivity.



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Aspectos Gerais acerca de Ímãs à base de Terras Raras .....	1
1.2 O Processamento, a Microestrutura e as Propriedades dos Ímãs Nd-Fe-B .....	2
1.3 As Limitações na Metalurgia do Pó Tradicional .....	3
1.4 A Moldagem de Pós por Injeção aplicada à Fabricação de Ímãs de Nd-Fe-B .....	5
1.5 Objetivos deste Trabalho .....	8
1.6 Sobre esta Tese .....	8
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>9</b>
2.1 Materiais Ferromagnéticos e suas Propriedades Magnéticas.....	9
2.2 Técnicas de Fabricação.....	12
2.2.1 Processo de Fabricação via Metalurgia do Pó Tradicional ..	12
2.2.2 A Técnica da Moldagem de Pós por Injeção .....	14
2.3 Aplicação da MPI na Fabricação de Ímãs Permanentes – Estado da Arte .....	17
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
3.1 Matérias Primas.....	23
3.1.1 Ligas Magnéticas à base de Nd-Fe-B.....	23
3.1.2 Polímeros Componentes do Sistema Ligante .....	24
3.2 Metodologia.....	24
3.2.1 Aplicação do Processo MPI à Fabricação de Ímãs à base de Nd-Fe-B.....	25

3.2.2 Desenvolvimento de Ímãs à base de Nd-Fe-B Anisotrópicos através da MPI.....	28
3.2.3 Avaliação de Aspectos Dimensionais e Análise da Anisotropia do Encolhimento .....	34
3.2.4 Análise Microestrutural dos Efeitos do Carbono em Ímãs Fabricados via MPI.....	35
3.3 Técnicas de Caracterização.....	36
3.3.1 Caracterização Magnética.....	36
3.3.2 Caracterização Microestrutural .....	36
3.3.3 Caracterização Dimensional .....	40
3.3.4 Outras Técnicas Empregadas.....	41
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>43</b>
4.1 Aplicação do Processo MPI à Fabricação de Ímãs à base de Nd-Fe-B .....	43
4.1.1 Otimização do Ciclo de Sinterização .....	43
4.1.2 Definição do Sistema Ligante para o Processo MPI .....	45
4.1.3 Definição de Rota de Extração de Ligantes.....	46
4.1.4 Redução da Incorporação de Oxigênio e Carbono no Processo MPI .....	51
4.2 Desenvolvimento de Ímãs à base de Nd-Fe-B Anisotrópicos através da MPI .....	56
4.2.1 Resultados de Ímãs Fabricados em Molde de Injeção com Aplicação de Campo Magnético.....	56
4.2.2 Estudo da Influência da Intensidade do Campo de Alinhamento .....	60
4.2.3 Estudo da Influência da Carga de Sólidos.....	62
4.2.4 Estudo da Influência do Sistema Ligante no Grau de Textura .....	67
4.2.5 Efeito da Desmagnetização da Amostra previamente à Extração de Ligantes .....	69



4.2.6 Análise da Homogeneidade da Textura .....	72
4.2.7 Comparação de Ímã MPI Anisotrópico com Ímã de Referência e Aprimoramento da Coercividade .....	75
4.3 Avaliação de Aspectos Dimensionais e Análise da Anisotropia do Encolhimento .....	79
4.3.1 Avaliação Dimensional dos Ímãs após Injeção .....	80
4.3.2 Avaliação Dimensional de Ímãs Isotrópicos após Sinterização .....	80
4.3.3 Avaliação Dimensional em Ímãs Anisotrópicos, com 60 % de carga de sólidos, alinhados em campo de alta e média intensidade.....	83
4.3.4 Avaliação Dimensional em Ímãs Anisotrópicos, com 58 % de carga de sólidos, alinhados em campo de alta e média intensidade.....	84
4.3.5 Análise da Correlação da Anisotropia do Encolhimento com o Grau de Textura.....	85
4.4 Análise microestrutural dos efeitos do carbono em ímãs fabricados via MPI.....	88
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>99</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução dos ímãs permanentes ao longo do século XX (GUTFLEISCH et al, 2011) .....	1
Figura 1.2 – Microestrutura ideal de um ímã à base de Nd-Fe-B (DAVIES; MOTTRAM; HARRIS, 2001) .....	2
Figura 1.3 – Custos relativos para peças fabricadas por MP e por forjamento (JJ GROUPS, [s.d.]) .....	4
Figura 1.4 – Diagrama ilustrando o melhor método de produção em função da escala e complexidade de forma (INTEREMPRESAS, [s.d.]) .....	4
Figura 1.5 – Ímãs de formas complexas de Nd-Fe-B compósitos, fabricados via moldagem por injeção (AIC ENGINEERING, [s.d.]) .....	5
Figura 1.6 – Proposição de diagrama adaptado para técnicas produtivas de ímãs à base de Nd-Fe-B para diferentes volumes de produção e complexidade de forma .....	7
Figura 2.1 – O laço B-H .....	9
Figura 2.2 – Localização das propriedades Coercividade (Hc) e Remanência (Br) no laço B-H .....	10
Figura 2.3 – Diferenças na forma do laço B-H para materiais magnéticos moles e duros.....	11
Figura 2.4 – Segundo quadrante da curva de histerese, indicando as principais grandezas de um ímã permanente .....	11
Figura 2.5 – Processo Produtivo Básico para a fabricação de ímãs NdFeB sinterizados. Fonte: Vacuumschmelze (adaptado e traduzido) .....	13
Figura 2.6 – Fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção (GERMAN, 1990).....	15
Figura 2.7 – Difratometria da adição de diferentes quantidades de carbono à liga Nd-Fe-B, a) 0%, b) 0,1%, c) 0,4%, d) 0,8%, e) 1,2 wt% C (PAN et al., 1998) .....	19

Figura 2.8 – Relação do teor residual de carbono com ligantes EVA, PaMS, SA e parâmetros de processo como taxa de aquecimento na extração térmica e fluxo de hidrogênio durante a mesma (LEE et al., 1999) .....	20
Figura 3.1 – Conceito de molde de injeção com campo. 1) Cavidade do molde, 2) Ímã permanente de Nd-Fe-B, 3) Corpo do Molde em material paramagnético, 4) Yoke interno, 5) Yoke externo.....	29
Figura 3.2 – Resultado da simulação magnética em molde com ímãs de 1,2 T, em vista lateral e superior. O campo no interior da cavidade atingiu o valor médio de 1T.....	29
Figura 3.3 – Resultado da simulação magnética em molde com ímãs de 1,4 T, em vista lateral e superior. O campo no interior da cavidade atingiu o valor médio de 1,2 T.....	30
Figura 3.4 – Desenho final do molde para fabricação.....	30
Figura 3.5 – Difractograma de raios x de amostras de Nd-Fe-B com textura cristalina em comparação à uma amostra isotrópica (SCHLÄFER et al., 1996).....	33
Figura 3.6 – Figuras de polo da reflexão (004), indicando maior textura no cenário b) do que em a) onde as linhas encontram-se dispersas (KANEKO; TOKUHARA; ISHIGAKI, 1996) .....	33
Figura 3.7 – Mapeamento de textura via EBSD para: a) Um ímã anisotrópico, com textura cristalina e b) Um ímã isotrópico (KHLOPKOV et al., 2004) .....	34
Figura 3.8 – Imagem de microestrutura de Nd-Fe-B realizada com MEV-FEG em modo BSE .....	37
Figura 3.9 – Microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo Lyra 3 XMU adaptado com analisador TOF-SIMS. Fonte: TESCAN ORSAY HOLDING.....	38
Figura 3.10 – Preparação de lamela para MET a partir de MEV-FIB: a) Erosão e deposição de camada de platina; b) Adesão da ponta manipuladora; c) Transporte e colagem no porta-amostra; d) Amostra pronta para análise em MET.....	39
Figura 3.11 – Convenção para caracterização dimensional das amostras. No caso de amostras anisotrópicas, o Eixo 1 é a direção de aplicação de campo .....	40

Figura 4.1 – Caracterização magnética de ímãs isotrópicos fabricados com diferentes ciclos de sinterização via processo MP tradicional.....	44
Figura 4.2 – Imagem do pó de Nd-Fe-B obtida via MEV .....	45
Figura 4.3 – Desempenho da extração química de ligantes, relacionando teor de ligante removido em função do tempo do processo.....	46
Figura 4.4 – Variação nos teores de oxigênio e carbono após a sinterização em função do número de reprocessamentos .....	48
Figura 4.5 – Variação das propriedades magnéticas em função do número de reprocessamentos .....	49
Figura 4.6 – Comparação da curva de desmagnetização entre as amostras “1R” e “6R” .....	50
Figura 4.7 – Microestruturas das amostras sinterizadas “0R” e “6R” .....	50
Fig. 4.8 – Curvas de desmagnetização de ímãs fabricados via processo MPI tradicional e modificado .....	52
Figura 4.9 – Curvas de desmagnetização de ímãs processados com taxas de extração térmica de ligantes de 0,5, 1 e 1,5 K/min.....	53
Figura 4.10 – Aparência de amostras após sinterização processadas com diferentes taxas de extração térmica de ligantes .....	54
Figura 4.11 – Resultados da caracterização magnética de amostras sinterizadas com e sem material de sacrifício.....	55
Figura 4.12 – Difração de raios x para ímãs Nd-Fe-B Isotrópicos e Anisotrópicos .....	57
Figura 4.13 – Figuras de polo 3D e projeção 2D para os planos (105) e (006) em amostras com textura cristalina.....	57
Figura 4.14 – Comparativo das curvas de desmagnetização de ímã fabricado via MPI isotrópico e anisotrópico.....	58
Figura 4.15 – Convenção de cores relacionas às direções cristalinas em mapeamento cristalográfico via EBSD .....	59
Figura 4.16 – Resultados para amostra isotrópica de figuras de polo nas direções [001], [110], [105] e [410] e mapa de orientação cristalográfica em eixos x e z.....	59

Figura 4.17 – Resultados para amostra anisotrópica de figuras de polo nas direções [001], [110], [105] e [410] e mapa de orientação cristalográfica em eixos x e z .....	60
Figura 4.18 – Curva de desmagnetização de ímãs fabricados via MPI anisotrópicos, orientados com campo de alta e média intensidade .....	61
Figura 4.19 – Curva de desmagnetização de ímãs fabricados via MPI anisotrópicos orientados com campo de média intensidade e carga de sólidos de 58 e 60%.....	62
Figura 4.20 – Curva de desmagnetização de ímãs fabricados via MPI anisotrópicos orientados com campo de alta intensidade e carga de sólidos de 58 e 60%.....	63
Figura 4.21 – Difratometria de raios x em ímãs alinhados em médio campo ( $f\varphi = 85,6$ ), alto campo ( $f\varphi = 94,4^\circ$ ) e amostra isotrópica de referência ..	65
Figura 4.22 – Figuras de polo elaboradas via DRX para amostras com graus de textura de 85,6 e 94,4%.....	66
Figura 4.23 – Mapa de orientação cristalográfica e dispersão angular realizados via EBSD para ímãs com a) $f\varphi = 85,6 \%$ , e b) $f\varphi = 94,4 \%$ .....	67
Figura 4.24 – Curvas de desmagnetização para ímãs fabricados com sistemas ligantes com 15 e 30% de PE, com carga de sólidos de 60% e alinhados com alto campo .....	68
Figura 4.25 – Viscosidade em função da taxa de alinhamento na temperatura de injeção para sistemas ligantes com 15 e 30% PE .....	69
Figura 4.26 – Caracterização magnética da amostra após injeção .....	70
Figura 4.27 – Curvas de desmagnetização de amostras processadas via MPI processadas no estado magnetizado e desmagnetizado.....	71
Figura 4.28 – Imagem de amostras com 58% de carga de sólidos, após o processo de extração química, processadas magnetizadas e desmagnetizadas .....	72
Figura 4.29 – Figuras de polo realizadas via EBSD nas direções [001] e [105] na região central e na periferia das amostras que foram alinhadas em campos médio e alto.....	73
Figura 4.30 – Mapa de orientação cristalográfica realizados via EBSD para ímãs alinhados em médio campo, em regiões no centro e na periferia das amostras .....	74

Figura 4.31 – Mapa de orientação cristalográfica realizados via EBSD para ímãs alinhados em alto campo, em regiões no centro e na periferia das amostras.....	74
Figura 4.32 – Curvas de desmagnetização a 25 e 120 °C de ímã fabricado via MPI em comparação ao ímã de referência fabricado através do processo tradicional.....	76
Figura 4.33 – Variação da coercividade e remanência em função da temperatura de caracterização, para ímãs fabricados via MPI e ímãs de fabricados através do processo tradicional.....	77
Figura 4.34 – Efeito do tratamento térmico em ímãs fabricados com carga de sólidos de 60%, alinhados com médio campo .....	78
Figura 4.35 – Efeito do tratamento térmico em ímãs fabricados com carga de sólidos de 58%, alinhados com alto campo.....	79
Figura 4.36 – Dimensional de amostra após injeção – estado “verde” nos eixos 1 e 2, perpendiculares entre si .....	80
Figura 4.37 – Dimensional de amostras isotrópicas após injeção e após sinterização, indicando o encolhimento após este processo .....	81
Figura 4.38 – Dimensional de amostras sinterizadas e processadas com carga de sólidos de 60% e sistema ligante com 15 e 30% PE no Eixo 1 .....	82
Figura 4.39 – Dimensional de amostras sinterizadas e processadas com carga de sólidos de 60% e sistema ligante com 15 e 30% PE no Eixo 2 .....	82
Figura 4.40 – Dimensional de um ímã com 60% de carga de sólidos, alinhado em campo de alta intensidade caracterizado no Eixo 1 (direção de aplicação de campo) e no Eixo 2 (Ortogonal à aplicação de campo) .....	83
Figura 4.41 – Dimensional de um ímã com 60% de carga de sólidos alinhado em campo de média intensidade caracterizado nos eixos 1 e 2.....	84
Figura 4.42 – Dimensional de um ímã com 58% de carga de sólidos, alinhado em campo de alta intensidade caracterizado nos eixos 1 e 2.....	85
Figura 4.43 – Dimensional de um ímã com 58% de carga de sólidos, alinhado em campo de média intensidade caracterizado nos eixos 1 e 2.....	85
Figura 4.44 – Dados de encolhimento anisotrópico na direção de alinhamento e perpendicular a esta, em função da intensidade do campo de alinhamento (Traduzido de (MCGUINNESS; WILLIAMS; HARRIS, 1989)) .....	86

Figura 4.45 – Resultados do encolhimento anisotrópico nas direções perpendicular e paralelo ao alinhamento em função do grau de textura....	87
Figura 4.46 – Relação da anisotropia no encolhimento em função do grau de textura obtido via resultados experimentais em amostras fabricadas com diferentes cargas de sólidos e alinhadas em campos de diferentes intensidades.....	88
Figura 4.47 – Relação das principais propriedades magnéticas em função do teor de carbono residual no ímã sinterizado, em PPM.....	89
Figura 4.48 – Relação da coercividade com os teores de carbono e oxigênio (MINOWA; SHIMAO; HONSHIMA, 1991) .....	90
Figura 4.49 – Microscopia óptica de Nd-Fe-B fabricado via MPI e com alto teor residual de carbono, decorrente do processamento. No destaque, BSE-MEV da mesma amostra, com regiões determinadas via EDS nas regiões numeradas: 1) Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B <sub>1</sub> , 2) $\alpha$ -Fe, 3) óxidos e carbetos de neodímio (UENAL, 2012).....	90
Figura 4.50 – Difração de raios x de ímã processado via MPI com alto teor de carbono residual.....	91
Fig. 4.51 – Curvas de desmagnetização comparativas entre ímãs processados via processo MP tradicional e MPI, com indicação do teor residual de carbono .....	92
Fig 4.52 – Imagem da área da amostra analisada via TOF-SIMS antes e depois da caracterização.....	93
Fig. 4.53 – Resultados do mapeamento de elementos Fe, Nd, C e O na microestrutura via TOF-SIMS.....	94
Figura 4.54 – Imagens de mapeamento de elementos via WDS representando a) carbono, b) ferro, c) neodímio e d) imagem BSE-MEV	95
Figura 4.55 – Micrografia BSE-MEV de ímã fabricado via MPI, com teor de carbono de 1500 PPM.....	95
Figura 4.56 – Detalhe da Fig. 4.55 de precipitados internos à fase rica em neodímio.....	96
Figura 4.57 – Imagem MET realizada em lamela de ímã fabricado via MPI com teor de carbono de 1500 PPM .....	97
Figura 4.58 – Detalhe da imagem 4.57 mostrando a presença de precipitados internos de cerca de 50 nm.....	97



Figura 4.59 – Contorno de grão com formação contínua observado via MET em amostra com 1500 PPM de carbono .....	98
--	----



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química da liga Nd-Fe-B utilizada .....	23
Tabela 3.2 – Tipos de polímeros utilizados na formulação do sistema ligante .....	24
Tabela 3.3 – Parâmetros de Injeção.....	27
Tabela 3.4 – Parâmetros de Injeção na Injetora MiniJet.....	31
Tabela 4.1 – Resultados de densidade, densidade relativa e remanência para cada ciclo de sinterização avaliado .....	44
Tabela 4.2 – Parâmetros e resultados para as três misturas de injeção avaliadas.....	45
Tabela 4.3 – Resultados de teores de carbono e oxigênio, e propriedades magnéticas para amostras virgens e reprocessadas com extração térmica de ligantes em Argônio e H <sub>2</sub> .....	47
Tabela 4.4 – Comparação dos principais resultados entre os processos MP tradicional, MPI e propriedades do pó da liga utilizada.....	51
Tabela 4.5 – Resultados dos processos MPI convencional e modificado, e referência fabricada via processo de metalurgia do pó tradicional.....	51
Tabela 4.6 – Resultados de propriedades magnéticas e teores de carbono e oxigênio de ímãs processados com taxas de extração térmica de ligantes de 0,5, 1 e 1,5 K/min .....	54
Tabela 4.7 – Resultados comparativos da presença de material de sacrifício na sinterização .....	56
Tabela 4.8 – Resultados da influência da intensidade do campo de alinhamento nas propriedades magnéticas e no grau de textura $f_{\varphi}$ .....	61
Tabela 4.9 – Resultados da influência da carga de sólidos e intensidade do campo de alinhamento no grau de textura $f_{\varphi}$ .....	64

Tabela 4.10 – Resultados da influência da carga de sólidos e alinhamento com campo de alta e média intensidade na coercividade, relacionados ao teor residual de carbono.....	64
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de raios x

EBS D – *Electron Backscattered Diffraction* (Difração de Elétrons Retroespalhados)

EDS – *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de raios x de energia dispersiva)

EPMA-WDS – *Electron Probe Microanalysis - Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy* (Microanálise por sonda de elétrons - Espectroscopia de raios x por comprimento de onda)

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão

MP – Metalurgia do Pó Tradicional

MPI – Moldagem de Pós por Injeção

Nd-Fe-B – Ímãs compostos principalmente de neodímio, ferro e boro, baseados na fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

PPM – Partes por Milhão (1 PPM = 0,0001 %)

Sm-Co – Ímãs compostos principalmente d samário e cobalto, baseados nas fases  $\text{SmCo}_5$  ou  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

TOF-SIMS – *Time-Of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry* (Espectroscopia de Massa de Tempo de Voo de Íons Secundários)

TR – Terras Raras (grupo de 17 de elementos composto da família dos lantanídeos, ítrio e escândio)



## LISTA DE SÍMBOLOS

$B$  – Indução Eletromagnética (T)

$B_r$  – Remanência, ou Campo Remanente (T)

$BH_{máx}$  – Produto-Energia Máximo (J/m<sup>3</sup>)

$f_\varphi$  – Fator de Textura Cristalográfica (%)

$\varphi$  – Ângulo médio de desorientação (°)

$H$  – Intensidade de Campo Magnético (A/m)

$H_cJ$  – Coercividade (A/m)

$J$  – Polarização Eletromagnética (T)

$T_c$  – Temperatura de Curie (°C)

$\mu_0$  – Permeabilidade magnética do vácuo ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m)





# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Aspectos Gerais acerca de Ímãs à base de Terras Raras

O desenvolvimento de materiais magnéticos à base de elementos terras raras (TR) para a fabricação de ímãs viabilizou uma nova geração de máquinas elétricas que apresentam elevada eficiência energética, com vantagens como menor peso e tamanho. O aumento da demanda e a diversificação das suas aplicações favoreceu o aprimoramento dos processos produtivos, o que reduziu seu custo e aumentou sua competitividade, tornando os ímãs à base de TR os de maior participação no seu respectivo setor atualmente, em termos de valor, ultrapassando as convencionais ferrites.

Estes materiais despontaram no mercado em meados da década de 60 com ligas à base de samário e cobalto (Sm-Co), trazendo grande avanço no desempenho, como pode ser verificado na Fig. 1.1. Nesta figura, a performance de cada material é representada por seu Produto-Energia máximo ( $BH_{m\acute{a}x}$ ), uma figura de mérito que representa a capacidade de um ímã de armazenar energia, gerando fluxo magnético sem sofrer desmagnetização. Logo nas décadas seguintes, um novo material foi desenvolvido com base em ferro e neodímio (SAGAWA et al., 1984a), o Nd-Fe-B que apresenta inclusive  $BH_{m\acute{a}x}$  superior aos alcançados pelas ligas à base de Sm-Co. Aliado ao seu menor custo, o Nd-Fe-B hoje é a principal liga à base de TR para a fabricação de ímãs do mercado.

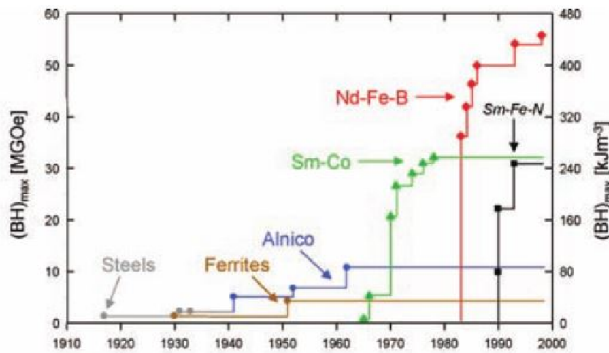


Figura 1.1 – Evolução dos ímãs permanentes ao longo do século XX (GÜTFLEISCH et al., 2011)

## 1.2 O Processamento, a Microestrutura e as Propriedades dos Ímãs Nd-Fe-B

A fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B com máximo desempenho não está vinculada apenas à sua composição química e depende um complexo controle microestrutural para obtenção de propriedades magnéticas satisfatórias (SAGAWA et al., 1984b). O processo de metalurgia do pó tradicional (MP) foi escolhido pela sua capacidade de atender a estas demandas, graças às suas características de partir de matérias-primas particuladas, sendo o desenvolvimento microestrutural controlado durante a etapa de sinterização.

A obtenção de dureza magnética (*i.e.* alta coercividade) nos ímãs à base de Nd-Fe-B é o resultado da combinação de propriedades intrínsecas da fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que possui elevado campo de anisotropia, com características microestruturais que advêm do processamento metalúrgico. Na microestrutura, exemplificada na Fig. 1.2, ressalta-se principalmente a importância do tamanho de grão da fase principal e sua homogeneidade, além de fases secundárias que promovem densificação via formação de fase líquida, rica em neodímio, e desacoplamento magnético destes grãos através da presença intergranular desta mesma fase, com características paramagnéticas após o resfriamento.

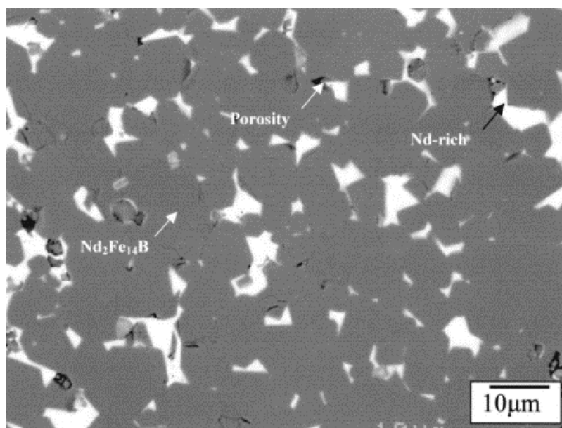


Figura 1.2 – Microestrutura ideal de um ímã à base de Nd-Fe-B (DAVIES; MOTTRAM; HARRIS, 2001)

Outro fator que corrobora a escolha da MP como a técnica de manufatura para estes ímãs é que esta possibilita a geração de textura cristalográfica, que tem como benefício o intenso aumento, em uma direção específica, da densidade de fluxo gerado pelo ímã. Uma texturização ideal

seria capaz de dobrar a densidade de fluxo remanente na direção de texturização, em relação a um ímã com grãos aleatoriamente orientados, ou seja, isotrópico. Devido à elevada anisotropia magnetocristalina na fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , a aplicação de campo magnético antes da etapa de compactação, onde as partículas monocristalinas da fase apresentam mobilidade, causa um alinhamento nas partículas do pó, que é consolidada através da sinterização, obtendo-se um ímã com a textura cristalográfica desejada.

Considerando que estas exigências microestruturais são essenciais para a obtenção de textura e elevada coercividade, características aos ímãs à base de Nd-Fe-B, a MP se mostra como a única técnica de fabricação capaz de fornecer o controle necessário para o atingimento destas necessidades em um ímã denso. Alternativas onde a fase ferromagnética é dispersa em um meio polimérico existem e são comercializadas (sob a alcunha de ímãs compósitos), porém trazem o problema inerente da dissolução do fluxo magnético na matriz polimérica, reduzindo a indução do ímã em 50%, em média. O produto-energia máximo, proporcional ao quadrado da remanência, é ainda mais comprometido, sendo reduzido em 75% em comparação ao ímã sinterizado.

### 1.3 As Limitações na Metalurgia do Pó Tradicional

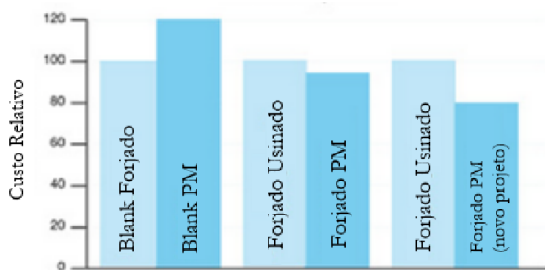
A MP tem sua principal aplicação na indústria de aços, na qual é empregada com um viés diferente dos ímãs de TR. Neste caso, o desenvolvimento microestrutural não é a principal motivação para seu uso, como pode ser observado na Fig. 1.3, onde a MP é comparada com o processo de forjamento de uma peça automobilística. Pode-se ver que apesar do custo de produção do *blank*<sup>1</sup> ser superior na MP, em muito por partir de matéria-prima (o pó) mais custosa, a peça final forjada acaba tendo maior custo de produção devido à maior necessidade de operações secundárias. O terceiro cenário mostra uma peça reprojetada considerando as características do processo da MP, onde se alcança um custo final ainda inferior.

Contudo, esta vantagem obtida pela MP exige alto investimento em ferramental, que só se torna vantajoso com a fabricação de um volume médio a alto de peças. Para menor volume de peças, técnicas como a usinagem e microfusão são mais recomendadas, conforme exposto no diagrama da Fig. 1.4. Quando há exigência de alta produtividade de peças de média a alta complexidade, a Moldagem de Pós por Injeção (MPI) é a técnica recomendada.

---

<sup>1</sup> *Blank: Uma pré-forma, geralmente com geometria simples, que sofrerá processos secundários de acabamento para atingir sua forma final*

Já na fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B, não há como migrar para outros processos produtivos, além da MP, mesmo quando estes são mais vantajosos do ponto de vista de custo, pois todas as outras técnicas mencionadas na Fig. 1.4 (exceto a MPI) partem em algum ponto do resfriamento da liga fundida, consequentemente, gerando uma microestrutura não adequada. Este fato faz com que a fabricação de ímãs de Nd-Fe-B encontre poucas alternativas e tenha que enfrentar as limitações do processo da MP tradicional, que para materiais ferrosos comuns não seria aplicado para baixo volumes de produção, nem para geometrias mais intrincadas.



Comparação de Custos em Peças Ferrosas - PM vs Forjamento

Figura 1.3 – Custos relativos para peças fabricadas por MP e por forjamento ([J GROUPS, [s.d.]])

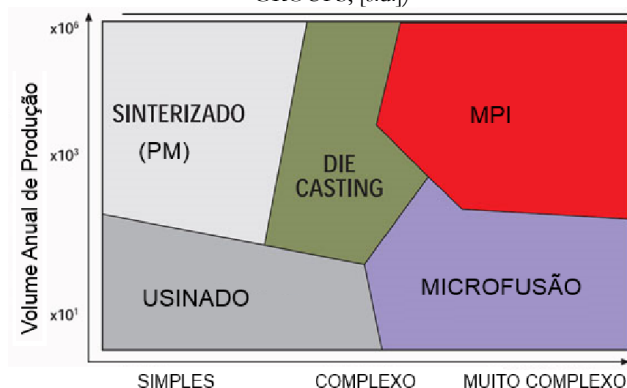


Figura 1.4 – Diagrama ilustrando o melhor método de produção para peças metálicas em função da escala e complexidade de forma (INTEREMPRESAS, [s.d.]])

O cenário atual da indústria produtora de ímãs Nd-Fe-B é o uso da MP tradicional, seguida de usinagem, para todo tipo de escala produtiva e complexidade de forma. O resultado da expansão na área de atuação da MP tradicional é o drástico aumento de custo dos ímãs, quando estes possuem

formatos que fogem dos padrões mais simplificados. De modo a atender também lotes pequenos, é comum que a MP seja usada na fabricação de *blanks*, que depois serão cortados e retificados na sua forma final.



Figura 1.5 – Ímãs de formas complexas de Nd-Fe-B compósitos, fabricados via moldagem por injeção (AIC ENGINEERING, [s.d.]

Porém, quando a forma do ímã aumenta em complexidade, o custo deste tende a subir rapidamente, dada a usinabilidade difícil do Nd-Fe-B (frágil e de alta dureza), e a perda de material, de baixa reprocessabilidade. Sendo composto por em média 30% de metal terra-rara, que tem custo muito elevado, a remoção de material tem grande impacto no custo final do ímã, intensificado pelo fato do material removido ter alto valor agregado por já ter passado por todo o processo de MP.

Ao se deparar com o custo final do ímã, o projetista elétrico muitas vezes necessita modificar o projeto para formas mais simples e de menor custo, de modo a trazer viabilidade econômica para o projeto. Em um motor elétrico que faz uso de Nd-Fe-B, de formato simplificado, o custo dos ímãs perfaz até 50% do custo de fabricação total do motor, evidenciando o impacto do custo deste componente. A elevação deste custo para patamares ainda superiores devido à utilização de formatos não convencionais tem grande chance de tornar o projeto inviável economicamente. A alternativa de fabricação de ímãs compósitos (Fig. 1.5) fabricados via injeção ou compactação é aplicada onde há a necessidade de formas complexas, porém com propriedades magnéticas bastante reduzidas em relação ao ímã sinterizado, diminuindo as vantagens da utilização do Nd-Fe-B.

#### 1.4 A Moldagem de Pós por Injeção aplicada à Fabricação de Ímãs de Nd-Fe-B

Como mencionado anteriormente, a extensão do espectro de atuação da MP para formatos de média a alta complexidade causa um aumento de

custo muitas vezes impraticável. De acordo com a Fig. 1.4, descartando-se as técnicas que partem da fusão, a MPI desponta como uma alternativa de produção em alta escala e média a alta complexidade de forma. Tratando-se de uma variação da técnica de MP tradicional, em princípio, pode ser uma técnica com viabilidade de produção de ímãs de Nd-Fe-B, uma vez que parte de matéria prima também na forma de pó, possibilitando o ajuste microestrutural.

Beneficiando-se da excelente moldabilidade do processo de injeção, mas trazendo como resultado uma peça sinterizada, densa e sem nenhum polímero, a Moldagem de Pós por Injeção (MPI) é uma técnica que propicia alta produtividade, aliada à baixa porosidade residual e controle microestrutural. Estas últimas, características necessárias para obtenção de um ímã da mesma qualidade que o processo tradicional da MP, mas trazendo como diferencial a possibilidade de fabricação de geometrias complexas. Outra vantagem da utilização da MPI é a maior facilidade em fabricar peças de tamanhos reduzidos, o que cria um grande potencial de aplicação desta técnica na fabricação de ímãs para conjuntos miniaturizados, como discos rígidos, micromotores e microcompressores.

Deste modo, vislumbra-se um excelente nicho da aplicação da MPI na fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B, propondo viabilidade econômica nos segmentos onde a MP tradicional se torna muito custosa. A aplicação da MPI não tem a intenção de substituir os processos de MP tradicionais e usinagem, mas pode ser uma alternativa economicamente viável de acordo com a complexidade geométrica do ímã a ser fabricado e do volume de produção. Assim, o diagrama da Fig. 1.6 propõe ilustrar onde os principais processos de fabricação de ímãs de Nd-Fe-B podem atuar, cada um em sua área de competência.

Entretanto, o processo MPI ainda não é bem estabelecido na fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B. A literatura (detalhada no Cap. 2.2) mostra tentativas de abordagem do processo para ímãs, porém com resultados aquém dos necessários para viabilidade comercial, uma vez que as principais propriedades magnéticas devem estar idênticas ou bastante similares em comparação às técnicas de processamento tradicionais.

Atingir tais propriedades significa superar diversos desafios relacionados à adaptação do processo MPI utilizado industrialmente para ligas ferrosas às peculiaridades relacionadas à fabricação de ímãs à base de TR. A alta reatividade das matérias-primas (à base de elementos TR) que possuem grande afeição pelo oxigênio da atmosfera, especialmente na forma de pó, exige um cuidado especial. A oxidação da liga que porventura aconteça ao longo do processamento gera óxidos de TR conhecidos pela sua alta estabilidade, o que inviabiliza sua redução durante o processo térmico,

como é feito na MPI de ligas ferrosas, por exemplo, onde óxidos de ferro são facilmente reduzidos para ferro metálico através de atmosfera redutora. A oxidação da liga à base de TR tem reflexos claros nas propriedades magnéticas, principalmente na coercividade dos ímãs, devendo ao máximo custo, ser evitada.

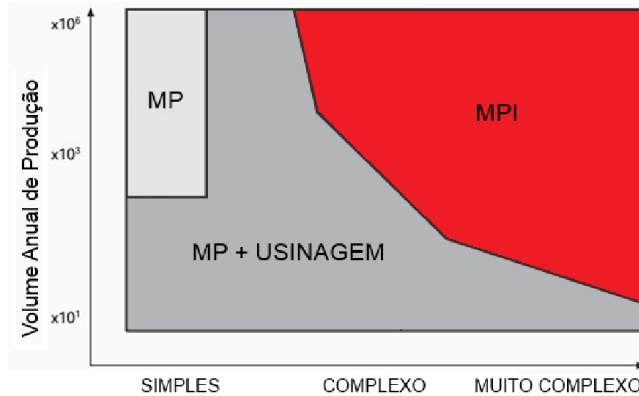


Figura 1.6 – Proposição de diagrama adaptado para técnicas produtivas de ímãs à base de Nd-Fe-B para diferentes volumes de produção e complexidade de forma (elaborado pelo autor)

Além de lidar com o controle da oxidação da liga, o processo MPI faz uso de ligantes poliméricos, removidos posteriormente através de processos químicos e térmicos. A eficiência deste processo tem consequências:

- a) No teor de carbono presente na peça sinterizada, proveniente da pirólise dos compostos orgânicos não removidos durante a extração dos ligantes poliméricos. Sabe-se que os ímãs à base de Nd-Fe-B são sensíveis à presença de carbono, sendo a coercividade a principal propriedade afetada;
- b) Na estabilidade dimensional da peça sinterizada, uma vez que a extração não homogênea dos ligantes pode levar a distorções na sua forma, não desejáveis em um processo *near net-shape*<sup>2</sup>, que tem como uma das principais vantagens a eliminação das etapas de usinagem de acabamento.
- c) Na presença de defeitos como trincas, bolhas e poros, que comprometem a resistência mecânica da peça e aumentam a susceptibilidade à corrosão, comprometendo de um modo geral a qualidade do ímã.

<sup>2</sup> Um processo "Near Net-Shape" é aquele que fabrica um objeto próximo de sua forma final, minimizando a usinagem e outros processos de acabamento posteriores.

## 1.5 Objetivos deste Trabalho

Considerando o contexto acima exposto, esta tese tem como principal objetivo o desenvolvimento do processo de Moldagem de Pós por Injeção para a fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B, de modo que suas propriedades magnéticas sejam similares a ímãs fabricados pelo processo de metalurgia do pó tradicional. Busca-se ainda um entendimento de como o processo influencia a textura cristalográfica, a estabilidade dimensional após a sinterização e de como o carbono está disperso na microestrutura.

Para tal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Otimização do processo de sinterização de ímãs à base de Nd-Fe-B através da metalurgia do pó tradicional e desenvolvimento do processo de Moldagem de Pós por Injeção, com otimização dos parâmetros específicos visando atingir propriedades magnéticas similares ao processo de metalurgia do pó tradicional;

- Estudo da técnica de desenvolvimento de textura cristalográfica durante o processo MPI, definição dos parâmetros de processo que o influenciam e sua respectiva otimização, visando grau de texturização similar ao obtido no processo de metalurgia do pó tradicional;

- Análise dos aspectos dimensionais e retenção de forma, de modo a avaliar quais parâmetros do processo MPI têm influência nos resultados, além de obter um entendimento de como a presença de textura cristalográfica influencia neste aspecto;

- Investigação do efeito dos resíduos do sistema ligante, principalmente o carbono, nas propriedades magnéticas e entendimento de seu mecanismo de atuação na microestrutura.

## 1.6 Sobre esta Tese

O Capítulo 2 encontra-se dividido em duas partes, sendo que a primeira parte aborda conceitos fundamentais do magnetismo, para a compreensão das grandezas avaliadas, e exposição das principais técnicas de fabricação utilizadas. A segunda parte busca apresentar uma revisão bibliográfica e exposição do estado da arte no tópico deste trabalho.

O Capítulo 3 apresenta um detalhamento das técnicas aplicadas neste trabalho e descrição das matérias-primas. Em seguida é exposta a metodologia e condições experimentais de desenvolvimento dos estudos apresentados, finalizando com as técnicas de caracterização empregadas.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados e discussões, organizados em quatro subcapítulos referentes aos objetivos específicos deste trabalho.

O Capítulo 5, por fim, apresenta as conclusões mais relevantes observadas no desenvolvimento desta Tese.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Ferromagnéticos e suas Propriedades Magnéticas

Os materiais ferromagnéticos têm como principal característica o ordenamento de longo alcance de seus momentos atômicos, mesmo na ausência de campo magnético externo. Esta magnetização espontânea desaparece acima de uma temperatura específica de ordenação, denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ).

Materiais ferromagnéticos em geral são subdivididos em grupos de acordo com suas propriedades magnéticas que também definem seu campo de aplicação na engenharia. Para a avaliação destas propriedades é quantificada a resposta do material a um campo externo aplicado ( $H$ ). Neste processo é traçada uma curva, que recebe o nome de “*laço B-H*” representada esquematicamente na Fig. 2.1.

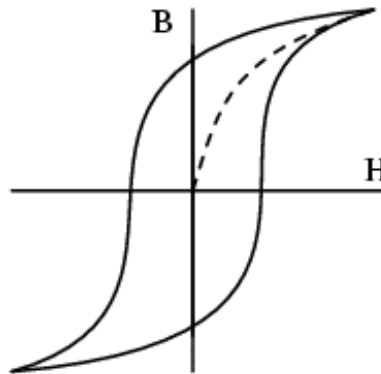


Figura 2.1 – O laço B-H

Na confecção de um laço B-H, a aplicação do campo magnético externo induz internamente a polarização do material ferromagnético,  $J$ , resultando na indução magnética  $B$ , com a proporcionalidade às grandezas  $J$  e  $H$  definidas pela Equação 2.1, onde  $B$  e  $J$  são expressos em T (Tesla) e  $H$ , em A/m (Ampère por metro).

$$B = \mu_0 \cdot H + J \quad (2.1)$$

O laço B-H é essencialmente a representação gráfica de uma resposta cíclica fruto da variação do campo aplicado  $H$ , desde uma intensidade

máxima em uma direção, assumindo o valor positivo, até a intensidade máxima na direção oposta, assumindo o valor negativo. Ao se retornar ao ponto de ausência de campo aplicado, completa-se o laço e as principais propriedades magnéticas do material analisado podem ser avaliadas.

Na Fig. 2.2, são indicadas duas propriedades importantes advindas de um laço  $B$ - $H$ , que possibilitam classificar eficientemente materiais ferromagnéticos. São elas a *Coercividade* ( $H_c$ ) e a *Remanência* ( $B_r$ ). A remanência representa o campo magnético remanente, ou seja, após removido o campo aplicado e estando o material magnetizado, qual a intensidade de campo que o material é capaz de reter. Já a coercividade é a intensidade de campo  $H$  necessária para desmagnetizar o material, já que neste ponto  $B$  é nulo.

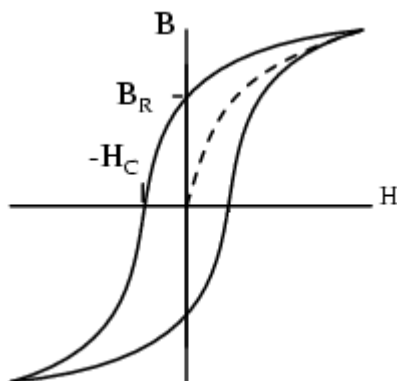


Figura 2.2 – Localização das propriedades Coercividade ( $H_c$ ) e Remanência ( $B_r$ ) no laço  $B$ - $H$

Em materiais ferromagnéticos moles, a área interna do laço  $B$ - $H$  é reduzida, fruto da baixa coercividade característica destes materiais, ou seja, são facilmente desmagnetizados quando o campo  $H$  assume uma direção oposta à magnetização interna do material. Os materiais moles mais comuns são o ferro puro, ligas binárias de Fe-Co, níquel ou silício, entre outras. São aplicados principalmente em núcleos de eletroímãs e transformadores.

Opestamente aos materiais ferromagnéticos moles, existe outra classe de materiais que demanda alta intensidade de campo para serem desmagnetizados. Devido à esta característica, são denominados *materiais magnéticos duros*. Considerando sua “dureza” magnética, conseguem resistir ao próprio campo desmagnetizante e reter sua magnetização, gerando fluxo magnético, e assim sua característica de ímã permanente. A Fig. 2.3 exhibe esquematicamente dois laços  $B$ - $H$  de um material magnético mole em comparação a um material magnético duro, onde é possível observar a diferença de coercividade entre estes grupos. Exemplos de materiais

ferromagnéticos duros são as ferrites (compostos à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e compostos de metais de transição e elementos TR, principalmente aqueles com base em Nd-Fe-B.

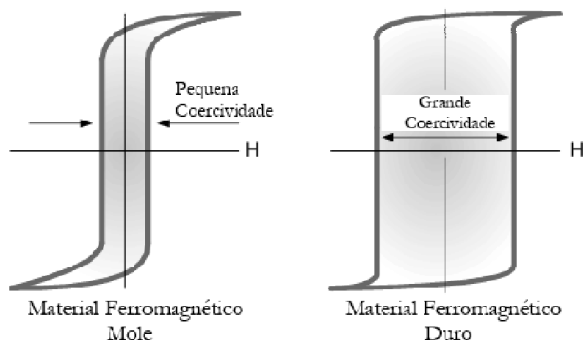


Figura 2.3 – Diferenças na forma do laço B-H para materiais magnéticos moles e duros

Nos estudos envolvendo materiais magnéticos duros, é usual trabalhar com a polarização ( $J$ ) uma vez que esta representa apenas a contribuição do material à indução total ( $B$ ).

Na Fig. 2.4, é mostrado o segundo quadrante dos laços  $B$ - $H$  e  $J$ - $H$  para um material magnético duro idealizado. Este quadrante, conhecido como curva de desmagnetização, traz as principais figuras de mérito que permitem caracterizar um material magnético duro, como a remanência ( $B_r$ ), a coercividade intrínseca ( $JH_c$ ) e o campo coercivo ( $BH_c$ ).

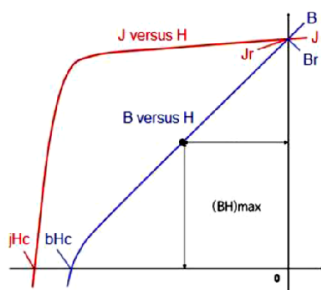


Figura 2.4 – Segundo quadrante da curva de histerese, indicando as principais grandezas de um ímã permanente

O produto-energia máximo ( $BH_{\text{máx}}$ ) é uma das principais propriedades de um material magnético duro, já que está relacionado com a remanência e a resistência à auto-desmagnetização, por sua vez relacionada à coercividade e quadratura da curva de desmagnetização. Esta grandeza, mensurada em  $\text{kJ}/\text{m}^3$ , permite-se inferir a quantidade de energia armazenada

em um ímã, sendo diretamente proporcional ao fluxo gerado e à coercividade.

## 2.2 Técnicas de Fabricação

Este capítulo abordará os processos de fabricação utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

### 2.2.1 Processo de Fabricação via Metalurgia do Pó Tradicional

O processo tradicional de fabricação de um ímã à base de Nd-Fe-B emprega o processo de metalurgia do pó, onde parte-se de uma liga com a composição desejada, que sofre posteriormente um processo de moagem seguido de etapas de compactação e sinterização.

Para a fabricação de ligas de Nd-Fe-B, que servirão de partida para o processamento, os elementos constituintes são fundidos em fornos de indução a vácuo. O material fundido pode ser depositado e resfriado em moldes para produzir lingotes ou ser resfriado rapidamente na forma de fitas pelo processo de *strip-casting*<sup>3</sup>. A produção da liga por *strip-casting* tem como principais vantagens a ausência da precipitação de  $\alpha$ -Fe devido à reação peritética (BERNARDI et al., 1998), a microestrutura refinada gerada e a forma de “*flakes*” que facilita o manuseio. Segundo (SAGAWA et al., 1984b) a proporção atômica básica de uma liga convencional é de 15% Nd, 77% Fe e 8% B. Nesta razão, obtêm-se uma liga hiper-estequiométrica rica em neodímio (com relação à fase estequiométrica  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , principal responsável pelas propriedades deste tipo de ímã). A Fig. 2.5 apresenta o processo produtivo básico, descrevendo as etapas do processo de fabricação de ímãs Nd-Fe-B. A seguir, serão brevemente abordadas as principais etapas do processo.

*Pré-Processamento* - A decrepitação por hidrogênio (Processo HD) é um processo anterior ao da moagem que visa fragilizar e fragmentar a liga, facilitando a etapa posterior de moagem. Neste processo, fragmentos de material são colocados em um recipiente vedado e gás hidrogênio é introduzido. Em seguida, o sistema é aquecido até 200°C e mantido durante um período que varia de acordo com o tamanho das partículas do material. Devido à elevada reatividade dos elementos TR, a matriz de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e a fase intergranular rica em neodímio absorvem o hidrogênio. A expansão do material faz com que os grãos se comprimam, gerando tensões internas e fragilizando o material (HARRIS; NOBLE; BAILEY, 1985).

---

<sup>3</sup> *Strip-Casting: Técnica de produção de ligas metálicas via fundição contínua e alta taxa de resfriamento, permitindo alta produtividade e microestrutura mais refinada.*

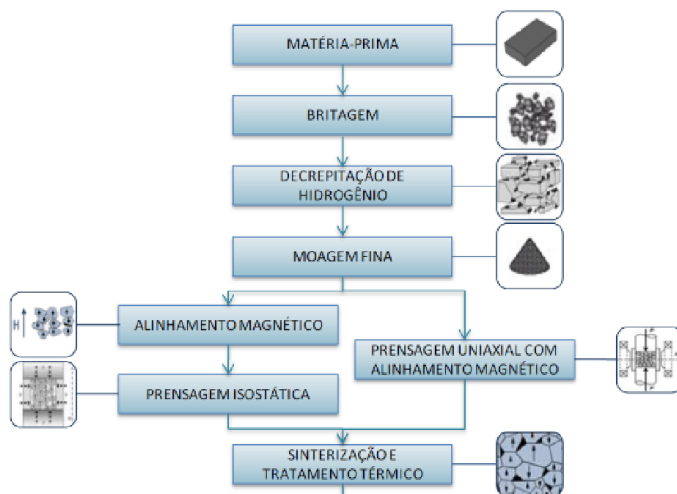


Figura 2.5 - Processo Produtivo Básico para a fabricação de ímãs Nd-Fe-B sinterizados.  
Fonte: Vacuumschmelze (adaptado e traduzido)

*Moagem* - Para obter boas propriedades magnéticas, o tamanho de grão do ímã final deve ser controlado. Para tal, o tamanho de partícula do pó utilizado para a fabricação do ímã deve ter tamanho médio entre 3 e 10  $\mu\text{m}$ . No caso de ímãs TR, a tecnologia mais utilizada para obtenção de pós finos é a moagem a jato. Neste processo, o material é moído apenas através de colisão entre suas próprias partículas e utiliza atmosfera de gás inerte, portanto, além de permitir o controle de oxidação, previne a contaminação da liga com os materiais constituintes do moinho. Uma vez moídos, estes materiais são extremamente reativos ao oxigênio do ar, sendo inclusive pirofóricos. A contaminação, mesmo em baixos teores pelo oxigênio presente no ar, provocará a degradação das propriedades magnéticas do ímã, fazendo necessária a manipulação destes pós com equipamentos anaeróbicos especiais. O tamanho médio de partícula assim como a distribuição granulométrica, são determinantes para o alcance das propriedades magnéticas desejadas.

*Prensagem e Alinhamento Magnético* - As partículas monocristalinas geradas na moagem possuem grande capacidade de rotação na presença de campo magnético, induzindo a formação de textura cristalográfica no ímã. Quanto maior o grau de textura (ou anisotropia), maior é a indução gerada pelo ímã, pois o fluxo encontra-se concentrado em uma única direção.

Assim a etapa de prensagem deve estar acoplada a um sistema de geração de campo magnético. Usualmente aplicam-se duas combinações:

Prensagem uniaxial convencional sob campo magnético contínuo ou prensagem isostática com pulso magnético. Nesta última, devido ao menor grau de desarranjo das partículas na prensagem isostática, o alinhamento pode ser feito com um pulso magnético antes da prensagem e dispensa a presença de campo durante o processo. A não aplicação de campo durante a compactação gera um ímã sem textura, ou isotrópico, que possui, teoricamente, metade da remanência máxima ou  $\frac{1}{4}$  do produto-energia máximo tornando-os não adequados à aplicação comercial.

*Sinterização* - Depois de compactados, os ímãs são sinterizados na faixa de 1000 - 1100°C sob alto vácuo ou atmosfera inerte para atingir mais de 95% da densidade teórica. Este processo tem muita importância no processo de fabricação, pois além de consolidar a forma compactada pela união das partículas, ainda gera uma fase líquida rica em neodímio, que se solidifica nos contornos de grão, aumentando a coercividade do ímã. Geralmente também é aplicado um tratamento térmico pós-sinterização (SAGAWA et al., 1984a), geralmente em torno de 650°C durante 1 hora para o aprimoramento da coercividade. Os processos de sinterização e tratamento térmico podem ser realizados em um processo contínuo, sem a necessidade de transferência do material, reduzindo o tempo de produção e evitando o contato com a atmosfera.

## 2.2.2 A Técnica da Moldagem de Pós por Injeção

A Moldagem de Pós por Injeção (MPI) - é um processo metalúrgico que combina a injeção de polímeros com a metalurgia do pó tradicional. Internacionalmente é conhecida como *Powder Injection Molding* - PIM, e divide-se em *Metal Injection Molding* (MIM), e *Ceramic Injection Molding* (CIM). O processo MPI é geralmente aplicado em situações onde geometrias intrincadas são necessárias em peças pequenas ou médias, com alto volume de produção, situações onde os demais processos produtivos apresentam custos muito elevados. A MPI constitui-se das seguintes etapas, diagramadas na Fig. 2.6:

1. Mistura do pó da liga desejada com um sistema ligante formando uma carga de injeção, ou *feedstock* (com plasticidade);
2. Moldagem da carga de injeção em uma matriz com a geometria desejada da peça através do uso de uma injetora (semelhante à injetora convencional de polímeros);
3. Extração do sistema ligante da peça moldada através de processos químicos e/ou termo-químicos;
4. Sinterização, onde os fenômenos de difusão proporcionam densificação e eliminação dos poros, consequentemente provendo resistência mecânica e a obtenção das propriedades finais da peça.

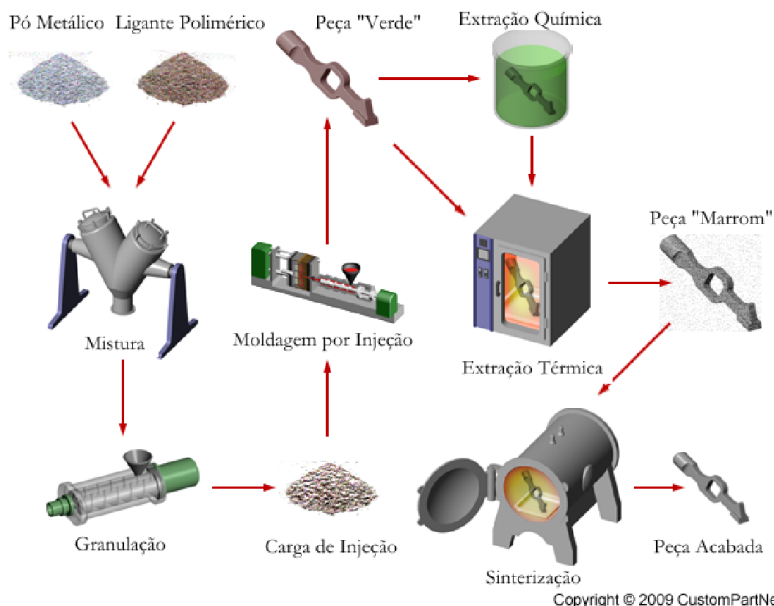


Figura 2.6 - Fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção. Fonte: CustomPartNet (traduzido)

*Pós Metálicos:* As características gerais de pós para MPI são:

- Tamanho de partícula entre 0,5 e 20  $\mu\text{m}$ ;
- Apresentar um fator de distribuição de tamanho de partícula de 2 (distribuição muito ampla) ou 8 (distribuição muito estreita) conhecidos como fator Sw, que representa um desvio padrão entre os valores mínimo e máximo de tamanho de partículas presentes no pó;
- Não apresentar aglomeração;
- Forma de partícula predominantemente esférica;
- Atrito entre partículas suficiente para evitar distorção após extração do ligante;
- Partículas densas e isentas de vazios internos e porosidade;
- Superfície de partícula limpa para interação conforme o esperado com o ligante.

*Ligantes* - O ligante é um veículo temporário para moldar o pó homogeneamente à forma desejada e manter as partículas nesta forma até o início do ciclo de sinterização. Os ligantes, misturados ao pó de modo a formar uma carga de injeção uniforme para a moldagem, influenciam

fortemente na compactação de partículas, aglomeração, mistura, reologia, moldagem, na sua extração, precisão dimensional, defeitos e composição química final dos compactados.

Raramente o ligante se apresenta na forma de um composto simples. O que realmente ocorre é o desenvolvimento de um “sistema ligante”, com a mistura de diversos componentes onde cada um deve cumprir um papel específico, numa determinada etapa do processo. Esse sistema geralmente possui três componentes – um polímero estrutural (em inglês *backbone*), que provê a resistência mecânica (polipropileno, por exemplo), uma fase de preenchimento que é facilmente extraída na primeira fase de remoção de ligantes, e um surfactante que age na interação entre o ligante e o pó. Geralmente, o surfactante age também como um lubrificante.

Para que cumpra bem sua função um sistema ligante deve obedecer a uma série de requisitos. Dentre as mais importantes:

- O sistema ligante deve permitir o fluxo e a compactação das partículas na cavidade da matriz. O ligante deve molhar eficientemente a superfície do pó e auxiliar a mistura e a moldagem;
- Não haver reação química entre pó e ligante. Devem ser quimicamente passivos um em relação ao outro, de modo que o ligante não deve corroer o pó e este não deve degradar o ligante;
- O produto da decomposição do ligante deve ser não corrosivo e atóxico. Sendo esta etapa realizada dentro de algum sistema de aquecimento, este não deve ser danificado pelos produtos da decomposição, que também não devem apresentar toxicidade ao operador ou ao meio-ambiente.
- A temperatura de decomposição do ligante deve ser acima da temperatura de mistura e de moldagem. O ligante não deve se degradar durante tais passos, para não comprometer a resistência e a forma da peça.

*Extração dos Ligantes* - Trata-se de uma etapa crítica ao processo, uma vez que o sistema ligante é o suporte que mantém a integridade da peça e sua remoção gera uma estrutura altamente porosa e muito frágil.

Existem diversas técnicas para a remoção dos ligantes dispondo-se de combinações de extração química e térmica. É um processo essencialmente lento, uma vez que a saída brusca do sistema ligante pode causar defeitos como perda de forma e bolhas. Assim, de acordo com os polímeros utilizados como sistema ligante estabelecem-se estratégias para sua posterior extração.



A extração química, quando adotada, é usada como primeiro passo, deixando uma estrutura de poros abertos que abre caminho para as posteriores fases de extração. Nessa fase o moldado é imerso em um solvente que extrai pelo menos um componente do sistema ligante (geralmente os de baixo peso molecular, como as ceras e parafina). Com tais técnicas, o sistema ligante não é totalmente removido, ou seja, ainda existe um suporte para manutenção da forma e relativa resistência mecânica antes das demais fases de extração.

Após a extração química segue-se a etapa térmica onde o restante do sistema ligante será removido e apenas permanecerá o material metálico. Este processo térmico remove o ligante tanto por degradação quanto por evaporação ou ainda por capilaridade, fundindo o ligante e permitindo que este escoe para fora da peça. Nesta etapa é que se nota a necessidade dos caminhos abertos pela extração química, dando passagem para os vapores.

Um processo de extração de ligantes ideal é aquele em que os ligantes são removidos gradativamente sendo que cada etapa facilita a posterior, evitando a perda de resistência do moldado e mantendo sua forma até que o processo de sinterização comece a atuar. A completa remoção dos ligantes é vital para a qualidade do produto final. Resíduos de carbono deixados pela pirólise de algum componente ligante podem ser desastrosos às propriedades mecânicas, magnéticas ou resistência à corrosão especialmente em aços inoxidáveis, metais reativos ou ligas magnéticas. Assim, frequentemente são utilizadas atmosferas reativas de extração, com uso de gás hidrogênio ou até ácidos, visando a quebra das cadeias poliméricas que facilita sua extração e minimiza os resíduos.

## **2.3 Aplicação da MPI na Fabricação de Ímãs Permanentes – Estado da Arte**

A aplicação do processo MPI na produção de ímãs permanentes à base de TR, mais especificamente o Nd-Fe-B, possui algumas menções na literatura.

Patentes europeias e americanas foram publicadas cobrindo a aplicação do processo MPI na produção de ímãs Nd-Fe-B (YAMASHITA; ASANO; SAIGO, 1995, 1997). Foram aplicados sistemas ligantes à base de água para a minimização dos resíduos de carbono característicos dos sistemas ligantes à base de ceras, utilizando Carboximetilcelulose (CMC) e Agar, partindo de pós recobertos organicamente. Estes ligantes podem ser quase completamente removidos na extração térmica via evaporação, evitando a queima incompleta das cadeias poliméricas longas convencionalmente aplicadas na MPI, como polietileno e polipropileno.

Outro trabalho (TIAN et al., 2008) buscou aplicar o processo MPI na fabricação de ímãs à base de Sm-Co do tipo 2:17, também aplicando ligantes à base de água. Com o aumento do teor de ligante (CMC) os autores encontraram aumento no teor de carbono e queda na coercividade.

Apesar de minimizar o problema do resíduo de carbono, a necessidade de um sistema ligante à base de água torna os processos de mistura e injeção complexos e acarreta na necessidade de um pré-recobrimento orgânico para a proteção do pó da oxidação. Ademais, as propriedades magnéticas dos ímãs fabricados por esta técnica eram inferiores às dos ímãs convencionais, o que dificulta a adoção deste processo industrialmente. Também não há relatos nas referências quanto à estabilidade dimensional e de forma, importantes na viabilidade econômica deste processo.

A relação do carbono com o Nd-Fe-B, juntamente com o oxigênio, é abordada na literatura (MINOWA; SHIMAO; HONSHIMA, 1991) em caracterização via EPMA-WDS. Foi evidenciada a tendência destes elementos se deslocarem para a fase intergranular rica em Nd, onde formam compostos complexos. Neste trabalho, foi estabelecido que a coercividade dos ímãs diminuía significativamente com o aumento dos teores de carbono e oxigênio, porém, entre estes dois elementos, o efeito do carbono se mostrou o mais intenso.

Outro trabalho, motivado pelo desenvolvimento de recobrimento orgânico em pós de Nd-Fe-B, os quais podem deixar traços de carbono na microestrutura, estudou o efeito desta presença em uma liga Nd-Fe-B (PAN et al., 1998). Foram testadas diferentes adições de C, porém a composição da liga Nd-Fe-B não foi alterada. Investigações via difração de raios x (DRX) mostraram a interação do carbono com a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , formando carbeto complexo e levando à desproporção detectável desta fase em concentrações acima de 0,4%, liberando ferro livre conforme pode ser visualizado na Fig. 2.7. Os resultados em termos de propriedades magnéticas não foram avaliados, porém é um fenômeno conhecido na literatura que a presença de fases magneticamente moles (como o Fe- $\alpha$ ) na microestrutura do Nd-Fe-B reduzem a coercividade significativamente.

Também foi relatado na literatura (BRANAGAN; KRAMER; MCCALLUM, 1996) que adições de alguns elementos formadores de carbeto estáveis como o Ti, Hf ou Zr têm preferência na formação de carbeto. A tendência das terras raras de absorver este carbono é relativamente fraca perante tais elementos (GSCHNEIDNER; CALDERWOOD, 1986) porém na sua ausência o carbeto de TR terá preferência de formação em relação aos outros componentes da liga como ferro e boro.

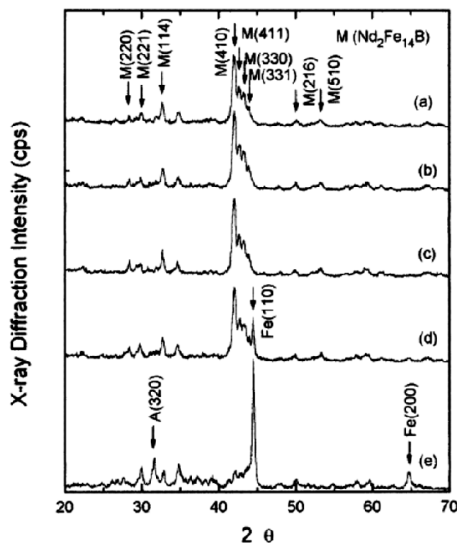


Figura 2.7 – Resultados de difratometria de raios x da adição de diferentes quantidades de carbono à liga Nd-Fe-B, a) 0%, b) 0,1%, c) 0,4%, d) 0,8%, e) 1,2 wt% C (PAN et al., 1998)

Retornando à MPI, outro trabalho (LEE et al., 1998) teve o objetivo de aplicar esta técnica à fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B. Foi utilizado como ligante parafina. Os ímãs injetados foram submetidos à extração por ligantes em argônio ou hidrogênio. Os ímãs foram alinhados durante a injeção em campos variáveis de zero a 636 kA/m. Os resultados mostraram a viabilidade do processo obtendo-se remanência de 1,2 T e bom grau de textura. Entretanto, a coercividade final foi baixa, cerca de 350 kA/m. Observou-se relação da textura com a anisotropia do encolhimento, porém não foram mencionadas as importantes questões relacionadas à estabilidade dimensional. O uso de um sistema ligante com apenas um único componente (parafina) compromete a manutenção da forma durante a etapa de extração de ligantes.

Os mesmos autores em um trabalho posterior (LEE et al., 1999) fizeram uso de vários polímeros que poderiam ser utilizados como ligantes na MPI de Nd-Fe-B. Foi realizada a mistura e a extração destes polímeros, e o C residual foi medido. A liga estudada foi de composição 14,7Nd–64,2Fe–12,9Co–6,9B–0,8Al–0,5Zr (% atômico). No referido trabalho encontraram-se diversas relações do tipo de polímero e variáveis de processo

com o C residual nas amostras. A Fig. 2.8 mostra dois parâmetros da extração térmica sendo variados, em combinação com três diferentes polímeros sendo usados como ligante.

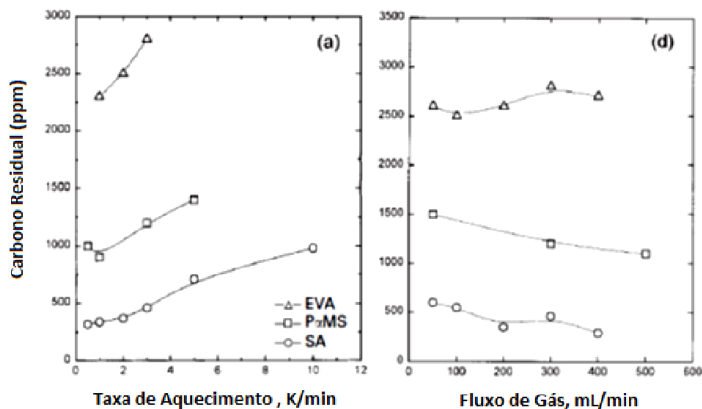


Figura 2.8 - Relação do teor residual de carbono com ligantes EVA, PzMS, SA e parâmetros de processo como taxa de aquecimento na extração térmica e fluxo de hidrogênio durante a mesma (LEE et al., 1999)

Neste trabalho, porém, não foram estudadas as propriedades magnéticas alcançadas, tratando-se apenas de um estudo focado em mistura de ligantes e extração dos mesmos, e não propriamente de fabricação de ímãs. Também não foi estudado o comportamento relacionado à retenção de forma e distorção após a extração. Não foi mencionada aplicação de campo magnético durante o processo, o que indica que os ímãs fabricados são isotrópicos.

No início dos anos 2000, o grupo de pesquisa em MPI do Fraunhofer-IFAM começa a estudar a MPI aplicada ao Nd-Fe-B. Em um trabalho não publicado, foi realizada uma primeira abordagem de injeção deste tipo de material, valendo-se da experiência do grupo com a MPI. Foi testada a micro-MPI de uma liga padrão Nd-Fe-B, com dois sistemas ligantes distintos (convencional para aços e uma variação para extração de ligantes puramente térmica). Neste trabalho não foi testada aplicação de campo na injeção, o que levou à obtenção de ímãs isotrópicos. Os resultados apresentaram grande variação de teores de carbono e oxigênio no ímã final, dependendo da variação dos processos de extração e do sistema ligante utilizado. Contudo, mesmo nas amostras com baixo teor de C a coercividade dos ímãs se manteve a valores muito baixos, relacionada com a formação de ferro livre, de acordo com os difratogramas de raios x realizados. Não foi possível determinar se a baixa coercividade atingida foi fruto da presença de

carbono ou da própria natureza dos processos (moagem, sinterização) carecendo de um estudo mais aprofundado.

Em outro estudo (HARTWIG et al., 2004), o grupo no IFAM realizou novos testes usando um sistema ligante diferenciado (EVA+ceras). Desta vez, aplicou-se campo magnético durante a injeção, visando a fabricação de ímãs anisotrópicos. Conseguiu-se, desta vez, razoável coercividade (o que possibilitou a obtenção de um  $BH_{\text{máx}}$  de 70 kJ/m<sup>3</sup>) porém muito aquém do nível dos ímãs sinterizados tradicionais ( $BH_{\text{máx}}$  de 300 kJ/m<sup>3</sup>). A obtenção de grau de alinhamento superior a 90% nos ímãs anisotrópicos mostrou a possibilidade de obter-se rotação das partículas no meio viscoso do ligante. Contudo, foram reportados problemas ainda sem solução, como o encolhimento não homogêneo dos ímãs alinhados, necessitando de um estudo do processo de retração, de modo a obter-se um ímã *net-shape*. Foi levantada a questão do desenvolvimento de uma liga mais tolerante ao carbono através de um processo que reduza os resíduos do ligante com uma liga otimizada.

Recentemente, estimulado por um novo projeto empresarial com ímãs de TR o IFAM retomou as atividades de pesquisa na fabricação de ímãs TR via MPI e tem atuado em pesquisas na área.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os processos empregados no desenvolvimento deste trabalho, materiais utilizados, a metodologia para condução do estudo e por fim as técnicas de caracterização utilizadas.

Ressalta-se que este trabalho teve seu experimental desenvolvido em duas instituições, através do programa de doutorado sanduíche, o que permitiu usufruir da infraestrutura de ambos locais, além da experiência do time de pesquisadores.

Sendo principalmente realizado nas dependências da UFSC, no Grupo de Materiais Magnéticos pertencente ao Laboratório de Materiais, que possui extensa experiência em materiais magnéticos, o doutorado sanduíche foi desenvolvido na Alemanha, no Instituto Fraunhofer-IFAM<sup>4</sup>, que é uma renomada instituição na pesquisa da Metalurgia do Pó e Moldagem de Pós por Injeção.

Esta interação entre duas competências tornou possível a execução de um trabalho ambicioso e multidisciplinar, e possibilitou a superação de diversos desafios e capaz de gerar contribuições ao estado da arte.

#### 3.1 Matérias Primas

##### 3.1.1 Ligas Magnéticas à base de Nd-Fe-B

Para a execução deste trabalho foi utilizada liga (Nd,Dy)-Fe-B com composição indicada na Tabela 3.1, fornecido pela empresa alemã MS-Schramberg.

Tabela 3.1 – Composição química da liga Nd-Fe-B utilizada

Elemento	Percentual em Massa	Percentual Atômico
Nd	25,1 %	11,54%
Fe	66,90%	79,46%
B	1,00%	6,14%
Dy	7,00%	2,85%
<b>Total</b>	<b>100,00%</b>	<b>100,00%</b>

A liga foi submetida ao processo HD e moída em moinho a jato, em atmosfera de nitrogênio, até atingir a granulometria adequada de D<sub>50</sub> igual 4,6 µm. A estocagem e manuseio do pó foi realizada em câmara anaeróbica,

---

<sup>4</sup> *Fraunhofer-IFAM: Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung.*

marca MBraun, com teor de oxigênio inferior a 1 PPM. O pó foi caracterizado para avaliação dos teores de impurezas, obtendo-se os teores de 3000 PPM (incerteza de 100 PPM) de oxigênio e 700 PPM de carbono (incerteza de 40 PPM).

### 3.1.2 Polímeros Componentes do Sistema Ligante

Os polímeros utilizados para a formulação do sistema ligante estão relacionados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Tipos de polímeros utilizados na formulação do sistema ligante

Polímero	Símbolo	Classe	Fabricante
Polietileno	PE	1806 H	LyondellBasell Industries
Parafina	PW1	51-53	Merck KGaA
Parafina	PW3	57-60	Merck KGaA
Ácido Esteárico	SA	99,9%	Merck KGaA
Cera de Carnáuba	CW	99,9%	Alfa Aesar GmbH
Polioximetileno	POM	M3	Atect

## 3.2 Metodologia

Este trabalho teve quatro temas abordados, buscando um entendimento dos fatores que tem impacto na obtenção de um ímã à base de Nd-Fe-B fabricado através da adaptação do processo MPI, considerando as peculiaridades relacionadas ao processamento de materiais à base de TR, altamente reativos, e as necessidades microestruturais para o atingimento das características magnéticas necessárias.

O primeiro tema, detalhado no tópico 3.2.1, busca desenvolver o processo MPI, envolvendo as adaptações necessárias no processo, com o objetivo de obter ao final do processo, um ímã isotrópico com propriedades magnéticas similares ao processo MP tradicional de fabricação destes materiais, via metalurgia do pó. Este estudo envolveu a definição do ciclo de sinterização adequado, a definição do sistema ligante e sua rota de extração, além das modificações que se fizeram necessárias no processo buscando contornar os problemas que impediam a obtenção de resultados adequados.

O segundo tema, detalhado no tópico 3.2.2, buscou, fazendo uso das etapas de processamento otimizadas no tópico anterior, desenvolver o processo de alinhamento de partículas na MPI, visando gerar textura cristalina e maximizar as propriedades magnéticas, criando um ímã



anisotrópico. Este estudo envolveu a fabricação de um molde de injeção com aplicação de campo magnético, avaliação do campo efetivo através de simulação, o estudo dos fatores qualitativos e quantitativos de processo que influenciam na textura desenvolvida no ímã, como intensidade do campo, carga de sólidos na carga de injeção, composição do sistema ligante e outros, além da comparação deste ímã com referências produzida através do processo MP tradicional.

O terceiro tema, detalhado no tópico 3.2.3, busca avaliar os aspectos dimensionais resultantes do processo MPI na fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B. A questão dimensional é importante pois o processo MPI almeja fabricar peças em sua geometria final, com pouca ou nenhuma necessidade de processos secundários de acabamento. Neste estudo buscou-se observar como as dimensões da peça variam entre a peça injetada e a peça sinterizada e como se dá o encolhimento em ímãs isotrópicos e anisotrópicos. Também foram analisadas quais variáveis de processo causam alterações dimensionais e qual a relação entre a anisotropia do encolhimento e o grau de textura do ímã.

No tópico 3.2.4 é exposto o quarto e último tema, no qual se buscou fazer uma análise microestrutural, buscando subsídios para compreender os efeitos da presença do carbono nas propriedades magnéticas, já que os teores deste elemento, subproduto dos ligantes utilizados na MPI, se mostrou significativamente importante na qualidade final do ímã. Assim, lançou-se mão de diversas técnicas de caracterização no esforço de analisar como se dá a dispersão do carbono na microestrutura e estabelecer teorias acerca do seu mecanismo de influência.

### *3.2.1 Aplicação do Processo MPI à Fabricação de Ímãs à base de Nd-Fe-B*

#### **a) Definição do ciclo ótimo de sinterização através do processo da MP tradicional**

A configuração de muitas das propriedades magnéticas de um ímã de Nd-Fe-B se dá na etapa de sinterização, assim o primeiro passo no desenvolvimento de um processo é a definição do melhor ciclo térmico para realizar este processo.

Foi aplicado o processo da MP tradicional para que não fossem introduzidas as variáveis da MPI neste estágio, onde busca-se definir as condições de sinterabilidade ótima ao pó. Para tal, fabricou-se ímãs compactando o pó em prensa isostática e moldes cilíndricos de silicone. A pressão utilizada foi de 150 MPa. Sendo o material Nd-Fe-B possuidor de característica alta dureza (da ordem de 700 HV) e baixa ductilidade não é

recomendada a aplicação de alta pressão de compactação. Servindo de referência para futuros ímãs fabricados via processo MPI, estes ímãs foram fabricados sem textura cristalina, isotrópicos, uma vez que o desenvolvimento do alinhamento na MPI se dará em etapa posterior.

Foram testadas temperaturas comuns de sinterização para o Nd-Fe-B, na faixa aplicada pela literatura (DAVIES; MOTTRAM; HARRIS, 2001; MCGUINNESS; WILLIAMS; HARRIS, 1989; SAGAWA et al., 1984a), ou seja, 1080 °C e 1100 °C por uma hora, em alto vácuo. Também foi testada uma temperatura inferior, por um tempo mais prolongado, a 1035 °C por 4h. De acordo com a literatura (KIM et al., 2011), a sinterização em duas etapas é um novo artifício para a melhoria nas propriedades magnéticas, assim foi testado um ciclo térmico de 1080 °C por 2h mais um segundo estágio a 1120 °C por 30 min. Os resultados foram analisados em termos de densidade e propriedades magnéticas.

### **b) Definição do Sistema Ligante e Processo de Mistura**

Em posse do melhor ciclo de sinterização foram feitos testes para desenvolver o melhor sistema ligante para o processo MPI. Assim, para a fabricação da carga de injeção, foram escolhidos dois tipos de sistema ligante utilizados para a MPI de aços, com características bastante distintas:

Sistema Ligante 1: PE+Ceras (15% PE e 83% de mistura de PW1, PW3, CW +2% SA)

Sistema Ligante 2: à base de POM (sistema ligante comercial fornecido pela empresa BASF)

O Sistema Ligante 1 é formatado para ser removido em dois estágios, já que as ceras são removidas em extração química (em solvente) e o PE, insolúvel em solvente é removido em degradação térmica. Já o Sistema Ligante 2 é removido em extração catalítica, com presença de um auxiliador na quebra das moléculas.

A relação pó-ligante foi estudada em quantidades de 55, 58, 60 e 62 % de pó (em volume). A mistura foi realizada em misturador adaptado em câmara anaeróbica, para que o pó não fosse exposto à oxidação. Este processo foi realizado em ciclo padrão de 2h, na temperatura de fusão completa do sistema ligante. Após o resfriamento a mistura (denominada carga de injeção) foi retirada e armazenada dentro da câmara anaeróbica.

### **c) Definição dos Parâmetros da Moldagem por Injeção**

A moldagem por injeção foi realizada em uma injetora Arburg 720s 320 t, com formato de peça cilíndrico. As dimensões do corpo injetado após injeção são: diâmetro 19,00 mm e altura 6,35 mm. A injeção foi realizada ao ar (sem atmosfera protetora), com os parâmetros mostrados na Tabela 3.3.

Em todos casos foi aplicada pressão de recalque de 50% da pressão de injeção por 5s.

Tabela 3.3 – Parâmetros de Injeção – Injetora Arburg

Sistema Ligante	Pressão de Injeção	Temperatura de Injeção	Tempo de Injeção	Temperatura do Molde
PE+Ceras	6 bar	85 °C	3 s	45 °C
POM	5 bar	155 °C	3 s	50 °C

A injeção realizada com mistura virgem de carga de injeção foi denominada 0R. A reciclagem da carga de injeção também foi avaliada, assim, após a injeção das amostras 0R, os subprodutos do corpo injetado (canais de injeção, peças com falhas ou incompletas) foram realimentadas à injetora, que processou novas amostras com esse material denominadas 1R. O processo foi repetido até a obtenção de amostras re-injetadas 6 vezes (6R).

#### d) Definição das Rotas de Extração de Ligantes

A extração de ligantes foi realizada em duas etapas, sendo a primeira química, e a segunda, térmica. A extração química foi realizada com a imersão das amostras injetadas em hexano ( $C_6H_{14}$ ), que solubiliza e remove as ceras da peça injetada. O peso da amostra é monitorado ao longo do processo para a avaliação da situação do processo de extração. A extração é dada por encerrada quando o teor de ligantes solúveis removidos atinge mais de 95%.

A próxima etapa, de extração térmica foi realizada em forno resistivo com taxa de aquecimento controlada, sob atmosfera inerte (fluxo de argônio) ou reativa (fluxo de  $H_2$ ). O forno é inicialmente é purgado com aplicação de vácuo no sistema, seguido de preenchimento com o gás de interesse e ativação do seu fluxo. O ciclo térmico de extração é então ativado, sendo composto de 4 etapas:

Etapla 1: Aquecimento a 10 °C/min até a temperatura de 100 °C.

Etapla 2: É imposta uma taxa de aquecimento lenta (0,5, 1 e 1,5 °C/min) entre as temperaturas de 100 e 500 °C, onde são decompostos os polímeros do sistema ligante.

Etapla 3: É iniciada a aplicação de vácuo no sistema, inicialmente com bombas mecânicas, e em seguida com bombas de alto vácuo. A temperatura é elevada à taxa de 15 °C/min até a temperatura de 610 °C, esta mantida em patamar de 1h para remoção do hidrogênio do material.

Etapla 4: Ainda sob vácuo, a temperatura é aumentada na taxa de 15 °C/min até a temperatura de sinterização, sendo então aplicado o ciclo de sinterização que apresentou melhores propriedades de acordo com o estudo realizado no tópico anterior.

Foram estudados os impactos dos tipos de ligante, atmosfera de extração e reprocessamento de amostras buscando os melhores resultados através de caracterização magnética, e monitoramento dos teores de carbono e oxigênio nas peças injetadas.

### *3.2.2 Desenvolvimento de Ímãs à base de Nd-Fe-B Anisotrópicos através da MPI*

#### **a) Utilização de Mini-Injetora e Fabricação de Molde**

Bucando gerar textura cristalina nos ímãs, maximizando a remanência e o produto-energia em uma direção específica, o processo de injeção deve ser adaptado para que um campo magnético seja aplicado na cavidade do molde.

Como a fabricação de um molde com estas características para uma injetora de grande porte é complexa e custosa, optou-se pela utilização de uma injetora de pistão, de pequeno porte, a Thermo-Scientific Minijet. A utilização deste tipo de injetora permite trabalhar com pequenas quantidades de material de injeção e um molde simplificado e com menor custo de fabricação.

O desenvolvimento do molde foi concebido através de um conceito de geração de campo magnético através de ímãs permanentes. A mudança da remanência deste ímã possibilitaria variar a intensidade do campo aplicado. A amostra injetada deveria ser cúbica, o que permitiria a caracterização em várias direções, quantificando o grau de textura através de métodos disponíveis na literatura. Assim, escolheu-se como forma da amostra um cubo de lado de 10 mm.

Após vários conceitos e avaliação de desempenho na geração de campo através de simulações em software ANSYS Maxwell 3D®, os melhores resultados foram obtidos no desenho esquemático mostrado na Fig. 3.1. Ele representa um corte do molde, e a permeabilidade magnética de cada componente deste, utilizadas para a simulação de campo.

Os ímãs permanentes no molde podem ser substituídos ou retirados, possibilitando a fabricação de amostras isotrópicas. As simulações foram realizadas com o uso de ímãs no molde com remanência de 1,2 e 1,4 T.

Na Fig. 3.2 é mostrado o resultado da simulação com ímãs de menor remanência (1,2 T). O campo se mostrou homogêneo dentro da cavidade, atingindo o valor médio de 1 T.

Na Fig. 3.3 é mostrado o resultado da simulação utilizando-se ímãs de 1,4 T de remanência. O campo também foi homogêneo na cavidade, atingindo intensidade média de 1,2 T.

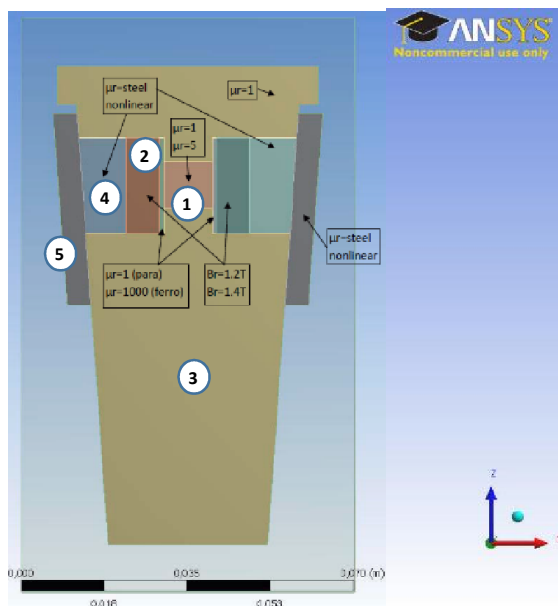


Figura 3.1 – Conceito de molde de injeção com campo. 1) Cavidade do molde, 2) Ímã permanente de Nd-Fe-B, 3) Corpo do Molde em material paramagnético, 4) *Yoke* interno, 5) *Yoke* externo

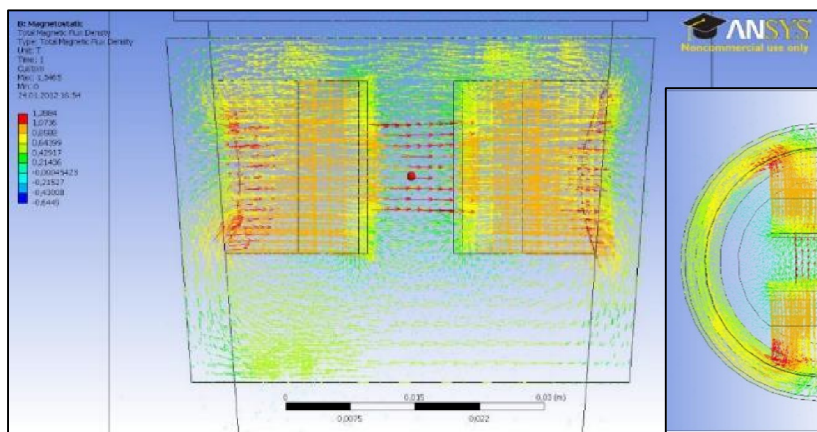


Figura 3.2 – Resultado da simulação magnética em molde com ímãs de 1,2 T, em vista lateral e superior (no detalhe). O campo no interior da cavidade atingiu o valor médio de 1 T.

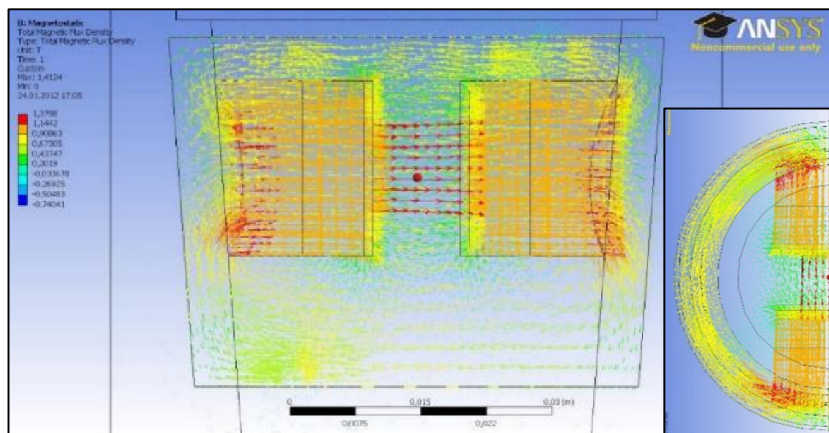


Figura 3.3 – Resultado da simulação magnética em molde com ímãs de 1,4 T, em vista lateral e superior (no detalhe). O campo no interior da cavidade atingiu o valor médio de 1,2 T.

A partir do conceito validado através das simulações, atingindo campo com intensidade significativa para obtenção de textura, foi feito o desenho final para a fabricação. A Fig. 3.4 mostra o desenho final do molde fabricado de acordo com o conceito.

Para a injeção, foram utilizados os parâmetros indicados na Tabela 3.4, sendo definidos experimentalmente com base em dois sistemas ligantes testados: “Sistema Ligante 1” (indicado no tópico anterior) e uma versão modificada desse sistema (com 30% PE, ao invés de 15%, mantendo a relação entre os outros componentes).

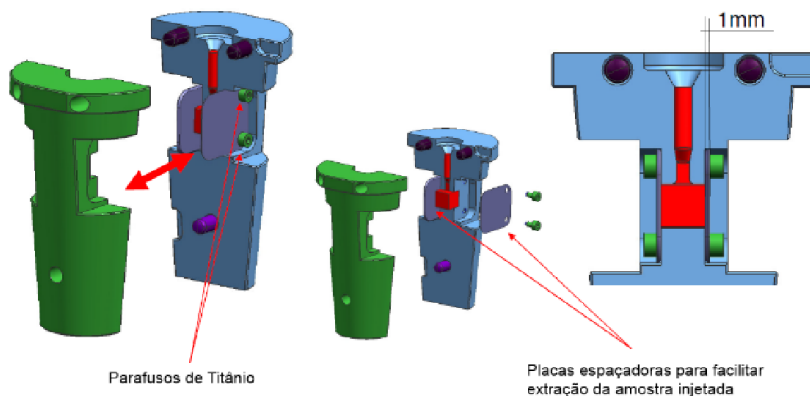


Figura 3.4 – Desenho final do molde para fabricação

Tabela 3.4 – Parâmetros de Injeção na Injetora Minijet

	Pressão de Injeção (bar)	Tempo de Injeção (s)	Temperatura de Injeção	Temperatura do Molde	Pressão de Recalque (bar)	Tempo de Recalque (s)
Sist. Ligante 1 (15% PE)	300	3	80 - 90	40	150	5
Sist. Ligante 1 Mod. (30% PE)	300	3	125 - 130	40	150	5

### **b) Análise da influência dos parâmetros de processo no grau de textura de ímãs fabricados via MPI**

Com o molde desenvolvido, buscou-se verificar quais parâmetros do processo MPI tem influência no grau de textura obtido. Foram estudadas as seguintes variáveis:

- Intensidade do Campo: Foram avaliados o grau de textura e as propriedades magnéticas de ímãs injetados sem campo (isotrópicos) com alto campo (ímãs de maior remanência no molde) e médio campo (ímãs de menor remanência no molde);
- Influência do teor de sólidos na carga de injeção: A proporção entre pó e sistema ligante (teor de sólidos) influencia na mobilidade das partículas. Neste estudo foram utilizados teores de sólidos de 58 e 60 % em volume na fabricação de cargas de injeção, alinhadas durante a injeção em alto e médio campos. Buscou-se entender como esta variável influencia as propriedades magnéticas e o grau de textura.
- Influência do Sistema Ligante: A mudança na composição do sistema ligante influencia as propriedades reológicas da carga de injeção. Foi testada a alteração do teor de PE no sistema ligante entre 15 e 30%, e buscou-se avaliar se esta alteração apresentava influência no grau de textura e nas propriedades magnéticas dos ímãs injetados sob campo.
- Efeito da desmagnetização da amostra: Uma vez que após a injeção a amostra apresenta significativa remanência foi estudado se a prévia desmagnetização dessa amostra, antes da etapa extração de ligantes tem influência nas propriedades magnéticas e na textura após a sinterização.

### **c) Avaliação do Grau de Textura**

Diversas técnicas podem ser utilizadas na avaliação do grau de textura em um ímã, o que representa a eficiência do processo de alinhamento, em seguida serão apresentadas as técnicas empregadas:

- Cálculo do grau de textura através da caracterização magnética

Foi aplicado o método de avaliação do grau de textura através de caracterização magnética proposto pela literatura (FERNENGEL; LEHNERT; KATTER, 1996). Este método é bastante prático quando a geometria do ímã permite a caracterização magnética em duas direções perpendiculares entre si, sendo uma delas a direção de alinhamento.

A partir da remanência do ímã na direção de alinhamento (direção fácil) e na direção perpendicular a esta (direção difícil) é possível estimar-se o ângulo médio de desorientação<sup>5</sup> ( $\varphi$ ) através da Equação 3.1:

$$\varphi = \tan^{-1} 2J_{r\perp}/J_r \quad (3.1)$$

onde  $J_r$  representa a remanência na direção fácil e  $J_{r\perp}$  representa a remanência na direção difícil. Quanto maior a textura presente no ímã, menor será o ângulo médio de desorientação.

A partir de  $\varphi$ , o fator de textura pode ser calculado:

$$f_\varphi = 100\% \cdot \cos \varphi. \quad (3.2)$$

O fator  $f_\varphi$  é maior quanto maior for a textura do material, até o valor de 100 % para um ímã ideal com todos os grãos perfeitamente alinhados. Assim, é um ótimo parâmetro para a avaliação e comparação entre a qualidade da textura produzida por diferentes processamentos.

- Avaliação de textura via Difração de Raios X e Figuras de Polo

A textura também pode ser verificada através da técnica de difração de raios x (DRX). A presença de textura cristalina afeta significativamente as intensidades relativas das reflexões  $\{hkl\}$  favoravelmente orientadas, no caso dos ímãs Nd-Fe-B, as reflexões da família  $\{001\}$  e do plano (105). A análise quantitativa da textura via DRX em amostras de Nd-Fe-B foi obtida, inicialmente, por Givord (GIVORD et al., 1985). A Fig. 3.5 da literatura mostra um difratograma de um ímã Nd-Fe-B com textura em comparação a uma amostra isotrópica.

A partir da técnica de DRX, a geração de figuras de polo de algumas reflexões de interesse podem ser uma ferramenta útil para analisar a qualidade da textura formada. Para tal, faz-se uso de um goniômetro para realização de uma varredura em um ângulo sólido. O mapa de intensidades resultante faz com que seja conhecida a dispersão de intensidade da reflexão de um plano escolhido em um sistema cartesiano. A dispersão desta intensidade em relação à origem representa o nível de texturização do plano

---

<sup>5</sup> O ângulo médio de desorientação expressa o desvio médio da orientação da direção fácil dos grãos do ímã policristalino para a direção de polarização. No caso da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B a direção fácil é o eixo "c" do cristal.



em questão. Para Nd-Fe-B utiliza-se normalmente as reflexões características da textura como os planos (004) e (006). Por apresentar textura, o plano (105) também pode ser avaliado (KIM; KIM; KIM, 2001)

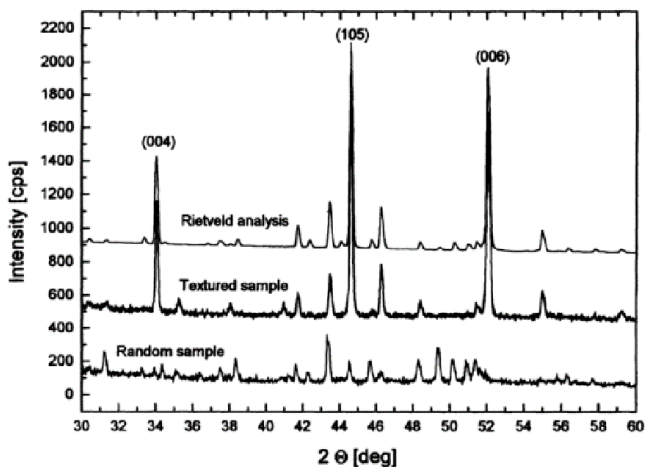


Figura 3.5 – Difratoograma de raios x de amostras de Nd-Fe-B com textura cristalina em comparação à uma amostra isotrópica (SCHLÄFER et al., 1996)

A Fig. 3.6 mostra a aplicação das figuras de polo da literatura utilizadas na análise da textura de um ímã de Nd-Fe-B.

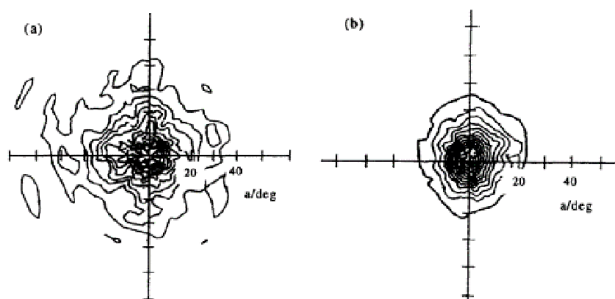


Figura 3.6 – Figuras de polo da reflexão (004), indicando maior textura no cenário b) do que em a) onde as linhas encontram-se dispersas (KANEKO; TOKUHARA; ISHIGAKI, 1996)

#### - Avaliação de textura cristalográfica via EBSD

A utilização de EBSD (Electron Backscattered Diffraction) na análise da textura localizada é uma técnica versátil e aplicada para diversa gama de

materiais (RANDLE; ENGLER, 2000). Sua aplicação na qualificação da textura em ímãs de Nd-Fe-B também vem sendo muito aplicada na literatura (KHLOPKOV et al., 2004, 2007; WOODCOCK; GUTFLEISCH, 2011; WOODCOCK et al., 2009).

Este método fornece completa informação a respeito de áreas muito pequenas (sob condições ideais até em dezenas de nm). Através do EBSD é possível obter-se a orientação cristalográfica exata de um grão em particular ou um conjunto de grãos. O mapa de orientação cristalina gerado pode ser diretamente relacionado com a microestrutura e confrontado com outras técnicas de quantificação de textura na extrapolação para macrorregiões. A Fig. 3.7 mostra um mapa de orientação gerado via EBSD para um ímã Nd-Fe-B isotrópico e um ímã anisotrópico.

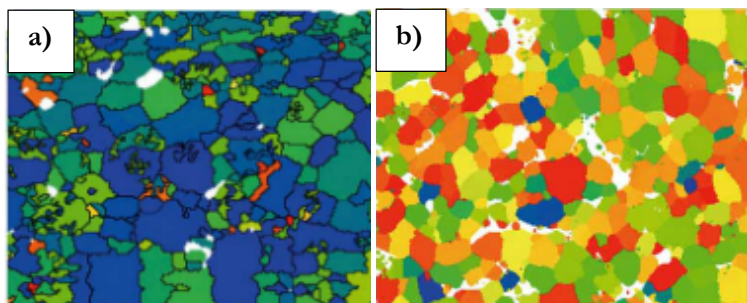


Figura 3.7 – Mapeamento de textura via EBSD para: a) Um ímã anisotrópico, com textura cristalina e b) Um ímã isotrópico (KHLOPKOV et al., 2004)

### 3.2.3 Avaliação de Aspectos Dimensionais e Análise da Anisotropia do Encolhimento

Na Moldagem de Pós por Injeção a manutenção da forma e respeito às tolerâncias dimensionais após o processo de sinterização é fundamental, pois uma das principais vantagens do processo é a geração de partes prontas para uso com pouca ou nenhuma necessidade de operações secundárias de acabamento.

Deste modo, os aspectos dimensionais das amostras de ímãs fabricadas via MPI foram avaliados através de perfilometria óptica, capaz de detectar não somente as dimensões, como também distorções na forma e defeitos.

A caracterização dimensional foi realizada em dois eixos de varredura, fator relevante principalmente em amostras com textura cristalográfica (alinhadas sob campo). Nestes casos, o encolhimento na sinterização não é igual para todas direções da amostra, se fazendo necessário avaliar a dimensão em pelo menos duas direções.

Neste tópico diversas condições de processo tiveram seu resultado dimensional avaliado, dispostas a seguir:

- a) Avaliação dimensional dos ímãs após injeção: Os ímãs injetados são o ponto de partida para o processamento posterior. As dimensões logo após a injeção são utilizadas como referência para a comparação com a amostra após a sinterização, devendo ser computadas.
- b) Avaliação de ímãs isotrópicos após a sinterização: Entre a amostra injetada e a amostra sinterizada há grande variação dimensional. Boa parte do volume antes ocupado pelo ligante é eliminado na etapa de sinterização e a amostra sofre encolhimento. Este capítulo busca avaliar como as dimensões variam em amostras isotrópicas, e se existem indícios de distorções na forma da amostra. Também foi avaliado se o teor de PE no sistema ligante acarreta em algum tipo de alteração dimensional.
- c) Avaliação Dimensional em Ímãs Anisotrópicos: Quando há a presença de textura cristalina, o fenômeno do encolhimento anisotrópico causa graus de encolhimento distintos em relação à direção de alinhamento e as outras direções. Neste tópico, busca-se inicialmente detectar a influência da intensidade do campo de alinhamento e a carga de sólidos na anisotropia do encolhimento observada. Por fim, busca-se relacionar esta anisotropia dimensional com o grau de textura induzido pela combinação das variáveis de processo.

### *3.2.4 Análise Microestrutural dos Efeitos do Carbono em Ímãs Fabricados via MPI*

O processo MPI traz um ingrediente novo ao processo de fabricação dos ímãs à base de Nd-Fe-B que é o sistema ligante. Composto por uma mistura de polímeros que devem ser eliminados em etapas posteriores, muitas vezes resquícios destes componentes permanecem, e são convertidos via pirólise em carbono ao se atingir as altas temperaturas necessárias para a sinterização do material.

Este tópico trará uma discussão dos resultados das propriedades magnéticas obtidas em diversas condições de processamento da MPI de ímãs à base de Nd-Fe-B e sua relação com os teores de carbono residual decorrentes destas condições.

Na sequência, faz-se uso de diversas técnicas para mapeamento de elementos leves como EPMA-WDS e TOF-SIMS, além de microscopia de

varredura de alta definição (FEG-MEV) e de transmissão (MET) com o objetivo de se descobrir como o carbono está distribuído na microestrutura, e inferir de que modo são afetadas as propriedades magnéticas.

### 3.3 Técnicas de Caracterização

Este tópico estará dividido em quatro grandes grupos, a saber: “Caracterização Magnética”, “Caracterização Microestrutural”, “Caracterização Dimensional” e “Outras Técnicas Empregadas”

#### 3.3.1 Caracterização Magnética

A caracterização magnética tem o compromisso de obter de um ímã suas principais figuras de mérito, que torne possível avaliar sua qualidade e oferecer parâmetros de melhoria. A caracterização magnética depende do tipo de material magnético que se está querendo analisar. Para ímãs permanentes, *i.e.*, materiais magnéticos duros, faz-se uso de um histeresígrafo específico para materiais duros.

O histeresígrafo tem como função aplicar um campo magnético na amostra, de intensidade compatível à ordem de grandeza da coercividade de materiais magnéticos duros, simultaneamente à detecção do campo induzido pela presença da amostra. Assim, o equipamento traça o laço  $B-H$  do material e computa as principais propriedades destes materiais, como a remanência, coercividade e produto-energia máximo.

Neste trabalho foi utilizado um histeresígrafo da marca *Brockhaus*, modelo *Hystograph HG 200*. Realiza o procedimento de medição de acordo com a norma IEC 60404-5. Intensidade máxima de campo de 1700 kA/m, e realização de medições na faixa de 25 - 180 °C.

Para magnetização prévia das amostras antes da caracterização, e também para alinhamento de partículas na fabricação de ímãs através do processo MP tradicional, foi utilizado um magnetizador de pulso *Brockhaus MAG 2000*, com capacidade para aplicar pulsos magnéticos com intensidade de pico de até 3 T.

As análises de caracterização magnética foram realizadas em dois locais: No laboratório MAGMA-Labmat situado no campus da UFSC em Florianópolis e no Fraunhofer IFAM, durante o período de doutorado sanduíche, em Bremen, Alemanha.

#### 3.3.2 Caracterização Microestrutural

Para caracterização microestrutural, foram empregadas técnicas de geração de imagens via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), além de técnicas de quantificação de composição

química e mapeamento de elementos como EPMA/WDS e TOF/SIMS. Estas técnicas serão detalhadas em seguida.

#### a) MEV-FEG

Para a caracterização microestrutural, foi utilizado um microscópio eletrônico com emissão de campo (MEV-FEG) modelo JEOL JSM-6701F com resolução máxima de 1 nm (15 kV).

As imagens foram realizadas nos modos SE (Elétrons Secundários) para obtenção de topografia, e no modo BSE (Elétrons Retroespalhados) para contraste de composição química das fases presentes, útil para identificação das fases ricas em neodímio na microestrutura do Nd-Fe-B, conforme mostrado na Fig. 3.8 onde estas fases encontram-se em cor mais clara, devido ao maior peso atômico do Nd, e sua maior concentração nesta fase que na fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ .

Esta análise foi realizada nas dependências do LCME, Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, situado do campus da UFSC em Florianópolis/SC.

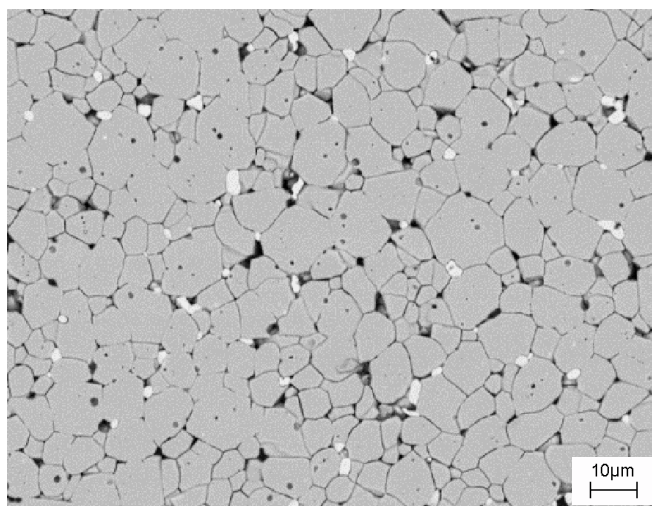


Figura 3.8 – Imagem de microestrutura de Nd-Fe-B realizada com MEV-FEG em modo BSE

#### b) TOF-SIMS

As análises TOF-SIMS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo Lyra 3 XMU, acoplado com FIB (*Focused Ion Beam*) de íons de Gálio, capaz de vaporizar e ionizar o material da amostra (Fig. 3.9).

Este material vaporizado é então analisado pelo detector TOF-SIMS (*Time-Of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry*) ou, Espectroscopia de Massa de tempo de voo de íons secundários.

Assim, é possível construir mapas 3D de composição química, detectando elementos leves, e distinguindo até isótopos. As imagens podem ser reconstruídas com técnicas de tomografia criando completo perfil de composição das amostras.

As análises neste equipamento foram realizadas na empresa TESCAN ORSAY HOLDING, Brno, República Checa.

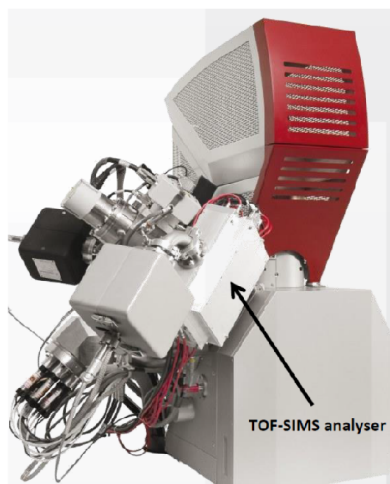


Figura 3.9 – Microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo Lyra 3 XMU adaptado com analisador TOF-SIMS. Fonte: TESCAN ORSAY HOLDING

### c) EPMA-WDS

O mapeamento de elementos através de EPMA-WDS foi realizado em um equipamento JEOL JXA 8900RL, no Departamento de Física da UFMG (Belo Horizonte – MG). Os elementos C, Nd, Dy e Fe foram analisados com os seguintes detectores:

- Carbono: WDS analisado pelo cristal LDE2, através da linha K-alfa 1;
- Disprósio: WDS analisado pelo cristal TAP, através da linha M-alfa 1;
- Ferro: WDS analisado no cristal LiF através da linha k-alfa 1;
- Neodímio: WDS analisado no cristal LiF através da linha L-alfa 1.

No ajuste fino para determinar a posição das raias analíticas foram utilizados os seguintes padrões:

- Carbono: Grafita (da Coleção Ian Steele)
- Ferro: Ferro metálico (da Coleção Ian Steele)
- Disprósio:  $\text{DyPO}_4$  (Coleção Smithsonian Institute)
- Neodímio:  $\text{NdPO}_4$  (Coleção Smithsonian Institute)

#### d) MET

As análises em Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas em dois microscópios: JEOL JEM-1011 e JEOL JEM-2100, ambos disponíveis nas dependências do LCME, Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, situado do campus da UFSC em Florianópolis/SC.

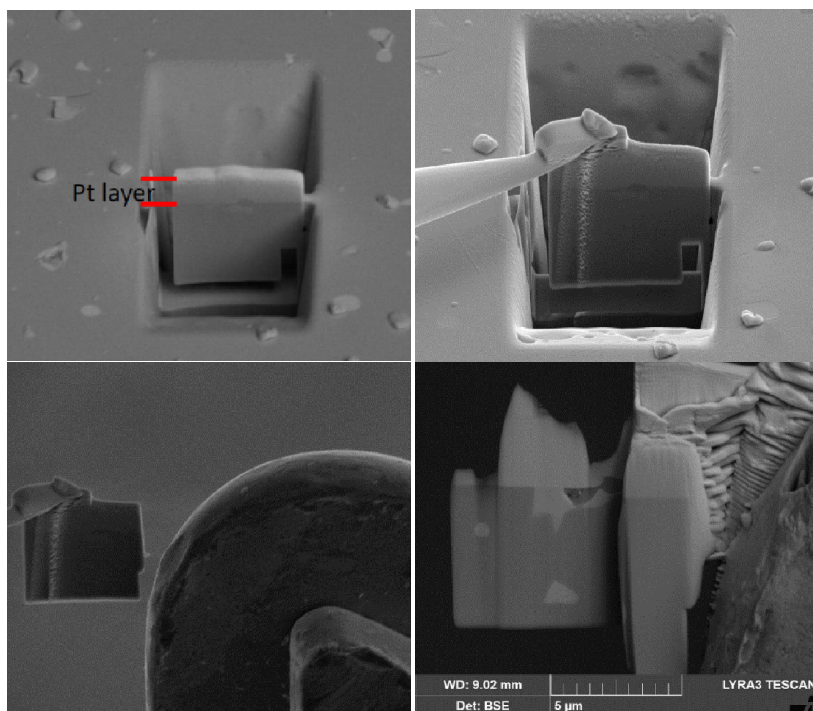


Figura 3.10 – Preparação de lamela para MET a partir de MEV-FIB: a) Erosão e deposição de camada de platina; b) Adesão da ponta manipuladora; c) Transporte e colagem no porta-amostra; d) Amostra pronta para análise em MET

O microscópio JEM-1011 possui aceleração máxima de feixe de 100 kV, resolução máxima de 0,38 nm, aumento máximo de 1.000.000 vezes e capacidade de imagens SAD (Selected Area Diffraction).

O microscópio JEM-2100 possui aceleração máxima de feixe de 200 kV, resolução máxima de 0,2 nm, aumento máximo de 1.500.000 vezes e capacidade de imagens SAD (Selected Area Diffraction) e composição química via EDS.

As amostras foram preparadas em microscópios com FIB Lyra 3 XMU de modo a preparar lamelas finas de acordo com as imagens mostradas na Fig. 3.10. A preparação das lamelas foi realizada na TESCAN ORSAY HOLDING, Brno, República Checa.

### 3.3.3 Caracterização Dimensional

Para avaliação dos aspectos dimensionais nas amostras, encolhimento na sinterização e distorções na forma foi utilizado um sistema de perfilometria sem contato, via laser. A perfilometria óptica faz uso da interferência na reflexão da luz na superfície da amostra para calcular a distância, sendo assim capaz de traçar um perfil da amostra em questão em 2D ou mesmo em 3D. Para este trabalho foi utilizado um perfilômetro óptico de bancada da *Fries Research & Technology GmbH* (FRT), Modelo *MicroProf® 100*.

A caracterização foi realizada em passada única, pela região central da amostra, de acordo com a convenção mostrada na Fig. 3.11. Nesta imagem, é mostrada, como exemplo, a superfície em 3D de uma amostra cúbica. As duas direções analisadas são nomeadas de “Eixo 1” e “Eixo 2”, sendo o Eixo 1, o eixo de aplicação de campo, quando na fabricação de amostras anisotrópicas.

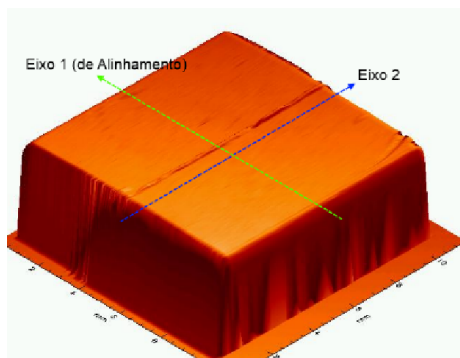


Figura 3.11 – Convenção para caracterização dimensional das amostras. No caso de amostras anisotrópicas, o Eixo 1 é a direção de aplicação de campo



### 3.3.4 Outras Técnicas Empregadas

#### **Densidade**

Para avaliação da densidade, foi utilizado o método de Arquimedes, que relaciona o peso da amostra no ar e o peso desta imerso em um líquido de densidade conhecida. Foi utilizada uma balança analítica modelo Mettler Toledo XS204 para este processo, aplicando álcool etílico como líquido de referência.

#### **Difração de Raios x**

Neste trabalho a caracterização da textura e fases presentes foi realizada em um difratômetro de raios x PHILIPS X'PERT-MPD, com radiação Cu-K $\alpha$  (1,54056 Å) disponível no LCM-UFSC.

Foram usados os seguintes padrões de difração para as fases: Dy<sub>1</sub>Nd<sub>1</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub> (ICSD 44208), Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub> (ICSD 48143), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICSD 28180) e Fe- $\alpha$  (ICSD 631724).

#### **Reologia**

Para avaliação das propriedades reológicas da carga de injeção foi utilizado um reômetro capilar Shimadzu modelo CFT-100D. Como amostra, foram utilizados cilindros de 1,5 cm<sup>3</sup> compactados com a carga de injeção a ser testada. Os ensaios foram realizados no modo *Stroke-time curve* (à temperatura constante), em diversas pressões (de 25 a 100 kgf/cm<sup>2</sup>). Foram realizados ensaios na temperatura de injeção. As principais propriedades analisadas foram fluxo (cm<sup>3</sup>/s), taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>) e viscosidade (Pa.s).

#### **Análises Elementares Carbono e Oxigênio**

As análises de quantificação de carbono foram realizadas em um determinador por combustão modelo TC-136 da LECO Corporation. Análises incluíam tipicamente 0,2 g de material, sendo feitas no mínimo 4 medições de cada amostra.

A quantificação dos teores de oxigênio foi realizada via fusão em gás inerte modelo 500-Series da LECO. Análises incluíam tipicamente 0,2 g de material, sendo feitas no mínimo 4 amostras de cada material, e 4 medições de cada amostra para representação estatística.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados organizados em quatro subcapítulos, sendo eles: “Aplicação do processo MPI à fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B”, “Desenvolvimento de ímãs à base de Nd-Fe-B anisotrópicos através da MPI”, “Avaliação de aspectos dimensionais e análise da anisotropia do encolhimento” e “Análise microestrutural dos efeitos do carbono em ímãs fabricados via MPI”.

### 4.1 Aplicação do Processo MPI à Fabricação de Ímãs à base de Nd-Fe-B

Neste subcapítulo, serão apresentados os resultados que abrangem o desenvolvimento das principais etapas do processo MPI, como as condições ideais e de referência para sinterização do pó da liga utilizada, a escolha do sistema ligante e a definição da rota de extração destes ligantes pelo entendimento da influência destes parâmetros nas propriedades magnéticas. Por fim, o conhecimento adquirido é empregado na definição de um processo MPI completo, com as adaptações necessárias para se obter ímãs que possuam propriedades magnéticas comparáveis ao processamento tradicional via metalurgia do pó.

#### 4.1.1 Otimização do Ciclo de Sinterização

As principais propriedades magnéticas extrínsecas de um ímã de Nd-Fe-B são definidas de acordo com a microestrutura obtida após a sinterização. Na Fig. 4.1, é apresentada a caracterização magnética de ímãs isotrópicos, fabricados com diferentes ciclos de sinterização via processo MP tradicional, que tem por objetivo ser referência ao desenvolvimento do processo MPI. Nesta figura, é possível observar que o método de sinterização em duas etapas (1080 °C/2h + 1120 °C/30min) obteve a maior remanência, além de coercividade superior à capacidade de medição do equipamento, configurando-se no ciclo com melhor desempenho.

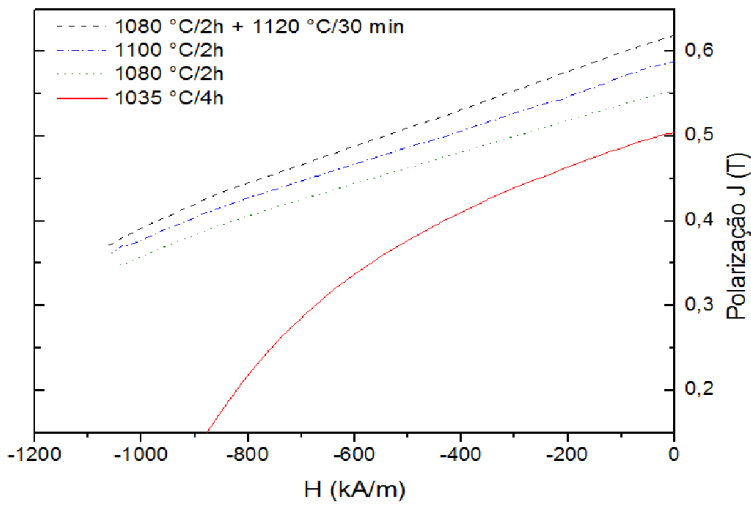


Figura 4.1 – Caracterização magnética de ímãs isotrópicos fabricados com diferentes ciclos de sinterização via processo MP tradicional

Considerando que o desenvolvimento microestrutural ocorre durante a sinterização com os mecanismos atuantes de densificação, este aumento na densidade é uma das principais características de um processo de sinterização bem conduzido. Na Tabela 4.1 estão indicadas as densidades obtidas em cada um dos ciclos de sinterização, relacionadas com a remanência obtida em cada um deles. A densidade relativa ( $\rho_{rel.}$ ) é expressa em relação à maior densidade obtida, no ciclo de duas etapas.

Tabela 4.1 – Resultados de densidade, densidade relativa e remanência para cada ciclo de sinterização avaliado

Sinterização	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{rel.}$	$B_r$ (T)
1080 °C/2h + 1120 °C/30min	7,63	100,0%	0,61
1100 °C / 2h	7,50	98,3%	0,59
1080 °C / 2h	7,14	93,6%	0,55
1035 °C / 4h	6,63	86,9%	0,5

De acordo com a tabela, observa-se relação entre a densidade e a remanência ( $B_r$ ) das amostras. Já no ciclo realizado à menor temperatura, a baixa densificação impediu o desenvolvimento dos parâmetros microestruturais que possibilitam a obtenção de alta coercividade como suavização dos contornos de grãos e a formação de um filme intergranular contínuo de fase rica em Nd.

#### 4.1.2 Definição do Sistema Ligante para o Processo MPI

Os principais parâmetros de fabricação de mistura com três sistemas ligantes distintos estão listados na Tabela 4.2. Foram utilizados dois sistemas ligantes, à base de PE e POM, sendo que no primeiro, duas cargas de sólidos foram testadas. A injeção foi considerada impraticável para o sistema ligante à base de POM pois a mistura entrava em combustão durante a injeção. Atribui-se este problema à alta temperatura necessária para injeção com este polímero, causando a reação do pó com o oxigênio, uma vez que o processo de injeção é realizado ao ar.

Tabela 4.2 – Parâmetros e resultados para as três misturas de injeção avaliadas

	Teor de Sólidos (% vol.)	Sistema Ligante (% vol.)	Temperatura de Injeção (°C)	Resultados
Mistura 1	60	15% PE, 85% ceras	80 - 90	Adequado
Mistura 2	62	15% PE, 85% ceras	80 - 90	Reologia Inadequada
Mistura 3	55	100% POM	150 - 160	Entrou em Combustão

Nos sistemas à base de PE, a utilização da carga de sólidos de 62% mostrou-se inviável devido à ausência de plasticidade para injeção. Embora esta carga de sólidos seja comumente utilizada na MPI, a morfologia da partícula do pó a ser injetado influencia na reologia da mistura. Na Fig. 4.2, é mostrada a imagem do pó da liga Nd-Fe-B utilizado na mistura, fabricado através de moagem a jato. É possível observar o formato angular das partículas, característica de materiais frágeis quando moídos. Esta característica aumenta o atrito entre partículas durante o processo de injeção em relação a partículas esféricas, ideais para o processo MPI. Sendo o atrito entre partículas do pó também dependente da proximidade entre estas, a carga de sólidos deve ser ajustada para prover plasticidade, neste caso sendo alcançada com carga de sólidos de 60 % vol., permitindo o processo de injeção.

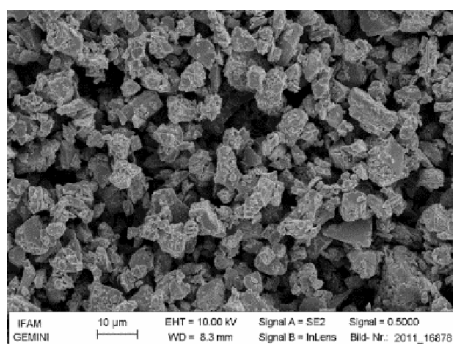


Figura 4.2 – Imagem do pó de Nd-Fe-B obtida via MEV

#### 4.1.3 Definição de Rota de Extração de Ligantes

Durante o processo de injeção das amostras fabricadas com a Mistura 1, que apresentou plasticidade suficiente para permitir a moldagem por injeção, foi notada a diferença de comportamento do material virgem para o material reprocessado (reutilização de sobras da injeção posterior). Esta diferença pode ser verificada já na perda de massa durante a extração química, avaliada para a mistura virgem e até cinco reprocessamentos, apresentada na Fig. 4.3.

É possível notar que o processo de extração é facilitado na mistura reprocessada, o que traz indícios de degradação do sistema de ligante durante a moldagem por injeção. O alto cisalhamento, além da temperatura, ao qual a carga de injeção é submetida durante a injeção, promovem a ruptura das cadeias poliméricas e consequente degradação do sistema ligante. Um fenômeno similar foi reportado na literatura (CHENG; HWANG; FAN, 2009) na análise de reciclabilidade de cargas de injeção em aços, atribuindo a maior taxa de remoção dos ligantes na extração química à maior solubilidade das cadeias poliméricas degradadas.

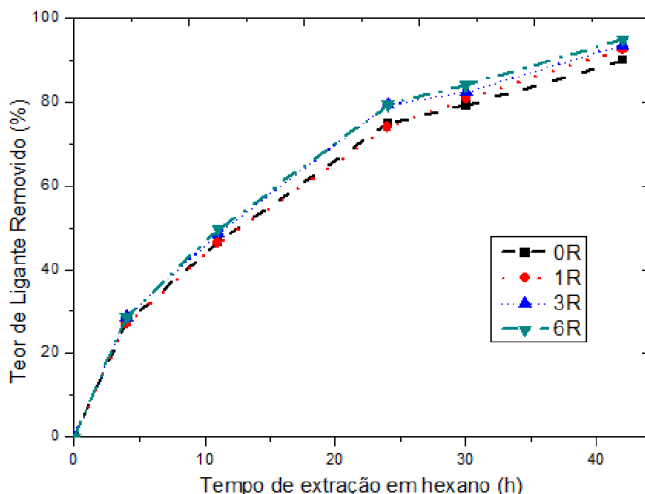


Figura 4.3 – Desempenho da extração química de ligantes, relacionando teor de ligante removido em função do tempo do processo

Para identificar se o reprocessamento tem impactos nas etapas de processamento posteriores, as amostras injetadas (0R até 6R) foram submetidas à extração térmica de ligantes sob fluxo de argônio ou hidrogênio e posteriormente sinterizadas no regime térmico ideal definido nos ensaios posteriores. Foi aplicada taxa de aquecimento de 1 °C/min. Na

Tabela 4.3, é mostrado o resultado comparativo, indicando teores de carbono e oxigênio, assim como as principais propriedades magnéticas nas amostras sinterizadas.

Tabela 4.3 – Resultados de teores de carbono e oxigênio, e propriedades magnéticas para amostras virgens e reprocessadas com extração térmica de ligantes em Ar e H<sub>2</sub>

	Extração Térmica	O (PPM)	C (PPM)	$B_r$ (T)	$H_cJ$ (kA/m)	$BH_{(max)}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
0R	Argônio	5800	5200	0,280	26	3
0R	H <sub>2</sub>	5700	810	0,472	450	23
1R	H <sub>2</sub>	5700	820	0,490	570	29
3R	H <sub>2</sub>	5900	750	0,475	400	20
6R	H <sub>2</sub>	6100	730	0,450	280	15

Pelos resultados mostrados na Tabela 4.3, foi encontrado o intenso efeito da extração térmica de ligantes com atmosfera reativa de hidrogênio. O principal resultado é a drástica redução no teor de carbono final do ímã, 5200 PPM com uso de argônio (inerte) e 810 PPM com o uso de hidrogênio (reativo) enquanto o teor de oxigênio foi similar (cerca de 5800 PPM). O efeito notável do hidrogênio se dá na quebra das cadeias carbônicas dos componentes do sistema ligante, gerando monômeros voláteis de fácil extração. Este fator promove uma eficiente retirada dos polímeros presentes no corpo injetado, evitando que este carbono seja incorporado ao material durante a sinterização.

Os efeitos do carbono são notados nas propriedades magnéticas, com a coercividade de 450 kA/m no ímã submetido ao hidrogênio e apenas 26 kA/m com atmosfera de argônio. Considerando que a utilização de argônio durante a extração térmica impossibilita a obtenção da coercividade compatível com materiais magnéticos duros, este tipo de rota não foi aplicada nos estudos posteriores. Um estudo detalhado de como o carbono afeta a microestrutura será apresentado no Capítulo 4.4.

Mantendo-se a utilização de hidrogênio durante a extração térmica, a Tabela 4.3 mostra as diferenças entre as amostras virgens (0R) e as reprocessadas até seis vezes (6R). Nota-se uma sensível queda no teor de carbono, enquanto é observado um aumento no teor de oxigênio conforme o número de reprocessamentos aumenta. Estes dados estão graficamente representados na Fig. 4.4.

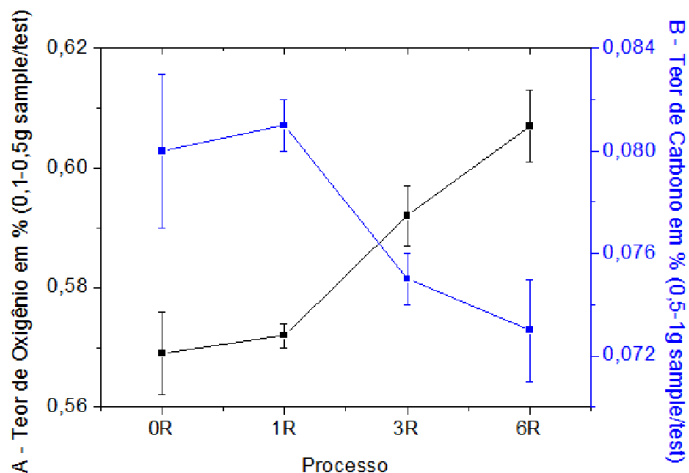


Figura 4.4 – Variação nos teores de oxigênio e carbono após a sinterização em função do número de reprocessamentos

O teor de carbono mostrou tendência de queda, o que poderia indicar que as cadeias degradadas dos polímeros que compõem o sistema ligante têm maior facilidade de extração. Esta redução do teor de carbono, em valores absolutos, não foi alta (queda de 80 PPM entre 0R e 6R), assim não espera-se que o efeito nas propriedades magnéticas seja significativo. Já o aumento observado no teor de oxigênio decorre da maior exposição ao oxigênio da atmosfera durante os consecutivos reprocessamentos, uma vez que na temperatura de injeção a mistura é mais permeável ao ar. Este comportamento também foi reportado na MPI de ferro puro (CHENG; HWANG; FAN, 2009). Todavia, no processamento de pós à base de TR, a oxidação é muito mais crítica, uma vez que estes óxidos possuem elevada estabilidade e não são passíveis de redução nas etapas posteriores do processo.

Os resultados do reprocessamento nas propriedades magnéticas estão representados na Fig. 4.5, onde são exibidos os comportamentos da coercividade, remanência e produto-energia máximo. Nota-se aumento de todas propriedades mensuradas no material reprocessado uma vez (1R), o que é atribuído à maior homogeneidade da mistura após o processo de injeção, sem acréscimo significativo de oxigênio (Fig. 4.4). O processo de injeção submete a mistura a um intenso cisalhamento que pode contribuir para uma maior homogeneização da carga de injeção que é produzida em um misturador de pás. Boas práticas de MPI recomendam inclusive que a carga de injeção seja extrudada após a etapa de mistura, visando melhoria na



homogeneidade. Essa homogeneidade pode refletir em um processo de sinterização mais adequado e melhor dispersão da porosidade, causando o aumento notado nas propriedades magnéticas.

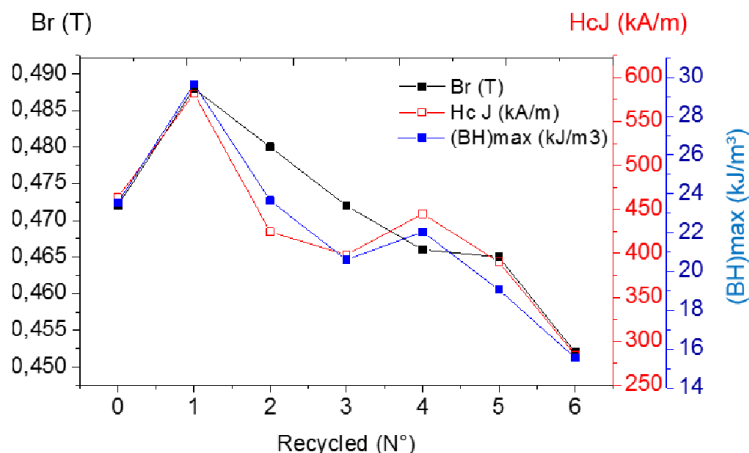


Figura 4.5 – Variação das propriedades magnéticas em função do número de reprocessamentos

Entre R1 e R6, observa-se na Fig. 4.5 uma queda progressiva na remanência e coercividade, afetando consequentemente o produto-energia máximo. Atribui-se a essa queda nas propriedades magnéticas o crescimento nos teores de oxigênio indicados na Fig. 4.4, sendo que a oxidação da liga Nd-Fe-B é uma das maiores causas de degradação das propriedades magnéticas durante o processamento, reportado por diversas fontes na literatura (DAVIES; MOTTRAM; HARRIS, 2001; MINOWA; SHIMAO; HONSHIMA, 1991; TAKAHASHI et al., 1998). A oxidação consome a fase intergranular rica em neodímio, responsável pela formação de fase líquida durante a sinterização. A redução na quantidade de fase líquida, por sua vez, prejudica a densificação e o desacoplamento dos grãos da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, um dos principais mecanismos de geração da alta coercividade característica a este tipo de ímã (FIDLER, 1987).

Na Fig. 4.6 as curvas de desmagnetização do ciclo com as melhores propriedades (R1) é comparado com o ímã fabricado com a carga de injeção reprocessada seis vezes (R6), que obteve os valores mais inferiores para a coercividade. Nas curvas, observa-se a marcante diferença de propriedades magnéticas, principalmente a coercividade, induzida principalmente pela oxidação do pó durante os ciclos de reprocessamento.

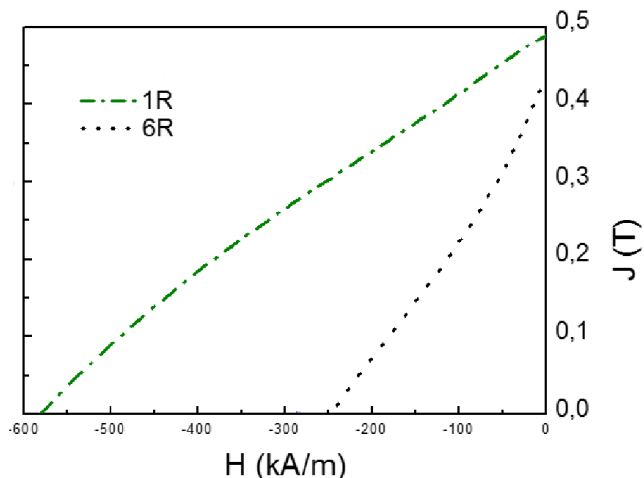


Figura 4.6 – Comparação da curva de desmagnetização entre as amostras “1R” e “6R”

Estas diferenças entre microestruturas com alterações nos teores de oxigênio não foram detectáveis com microscopia eletrônica de varredura. Na Fig. 4.7 as microestruturas das amostras 0R e 6R são mostradas e não indicam diferenças significativas na distribuição das fases e da porosidade, embora as propriedades magnéticas sejam significativamente diferentes. Contudo, essas alterações microestruturais podem estar presentes em escalas de nanômetros e ainda causar efeitos notáveis nas propriedades magnéticas. Diferenças nesta escala só são detectáveis em microscopia de alta resolução, por exemplo, de transmissão (MET) onde pode ser avaliada a integridade da fase intergranular ou outro fenômeno que apresente impacto na coercividade de ímãs à base de Nd-Fe-B.

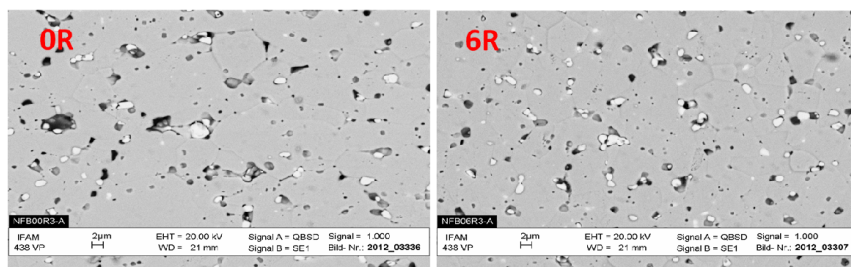


Figura 4.7 – Microestruturas das amostras sinterizadas “0R” e “6R” via BSD-MEV

#### 4.1.4 Redução da Incorporação de Oxigênio e Carbono no Processo MPI

Com o efeito da presença do carbono e oxigênio quantificados, nota-se que a obtenção de alta coercividade e remanência é alcançada através da minimização destes dois elementos. Este subcapítulo trará os resultados das ações no processo que tinham por objetivo minimizar a incorporação destes elementos.

No processo tradicional de fabricação de ímãs, não há utilização de ligantes e a exposição do pó ao ar é mínima, logo, ímãs fabricados através deste processo serão utilizados como referência, tanto de propriedades magnéticas, quanto de teores de carbono e oxigênio. A Tabela 4.4 traz a comparação entre propriedades do pó, do ímã fabricado via MPI com os melhores resultados de propriedades magnéticas e de uma amostra de referência fabricada através do processo da metalurgia do pó tradicional.

Tabela 4.4 – Comparação dos principais resultados entre os processos MP tradicional, MPI e propriedades do pó da liga utilizada

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	O (PPM)	C (PPM)	$B_r$ (T)	$H_cJ$ (kA/m)	$BH_{(max)}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
Pó Nd-Fe-B	7,75	3000	700	-	-	-
Referência (MP Trad.)	7,65	3300	780	0,610	1800	62
MPI	7,59	5700	820	0,490	570	29

Considerando que o ímã fabricado através do processo MP tradicional possui teores de carbono e oxigênio muito similares aos valores do pó de Nd-Fe-B, o ímã processado via MPI apresenta teores ligeiramente superiores em carbono, e bastante superiores em oxigênio. Assim, foram propostas alterações na rota de mistura da carga de injeção, extração química, transporte e armazenamento de amostras injetadas e maior controle da atmosfera no forno de extração térmica de ligantes/sinterização.

Após as modificações no processo e utilizando os mesmos parâmetros de extração térmica e ciclo de sinterização, obteve-se uma significativa melhora nas principais propriedades magnéticas avaliadas. A Tabela 4.5 compara os resultados posteriores com os novos resultados obtidos com as modificações no processo.

Tabela 4.5 – Resultados dos processos MPI convencional e modificado, e referência fabricada via processo de metalurgia do pó tradicional

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	O (PPM)	C (PPM)	$B_r$ (T)	$H_cJ$ (kA/m)	$BH_{(max)}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
MPI Convencional	7,59	5700	820	0,49	570	29
MPI Modificado	7,60	3420	900	0,57	1320	55
Referência (MP Trad.)	7,65	3300	780	0,61	1800	62

Observa-se que as modificações no processo diminuíram em alto grau a incorporação de oxigênio no ímã. Originalmente em 5700 PPM, os novos resultados reduziram o teor de oxigênio para 3420 PPM, enquanto o teor de carbono manteve-se no mesmo patamar. Atribui-se a este decréscimo no teor de oxigênio a melhoria significativa na coercividade, passando de 570 kA/m para 1320 kA/m, um aumento de 230 %. Comparando-se com o teor de oxigênio presente no pó, cerca de 3000 PPM, observa-se que a incorporação de oxigênio foi bastante reduzida, e está restrita ao processo de injeção (ainda realizado ao ar por exigir complexa adaptação de estrutura e alto investimento).

A melhoria na coercividade também contribuiu com o aumento da remanência e do produto-energia máximo, atingindo-se valores bastante próximos aos da referência (fabricada pelo processo tradicional de metalurgia do pó). Na Fig. 4.8, estão comparadas as curvas de desmagnetização obtidas em amostras fabricadas via processo MPI convencional e o processo MPI modificado para mínima incorporação de oxigênio.

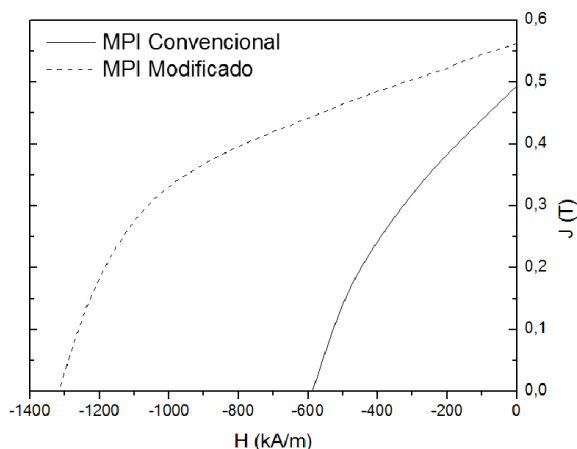


Figura 4.8 – Curvas de desmagnetização de ímãs fabricados via processo MPI convencional e modificado

Entretanto, ainda observa-se diferença nas propriedades magnéticas em relação às amostras de referência, fabricadas via MP tradicional, com coercividade de cerca de 1800 kA/m. Considerando que as propriedades magnéticas parecem ser aprimoradas quanto menores forem os teores de carbono e oxigênio, buscou-se também estudar a influência de outros fatores de processo, como a taxa de extração de ligantes e a presença de material de sacrifício durante a sinterização.

Na Fig. 4.9, são exibidos os resultados da caracterização magnética de ímãs nos quais a etapa de extração térmica de ligantes foi realizada em outras duas taxas de aquecimento (0,5 e 1,5 °C/min) em relação à taxa previamente analisada de 1 °C/min. Pode-se verificar direta relação da taxa de extração de ligantes com a coercividade, onde o aumento da taxa decorre em redução no valor da coercividade.

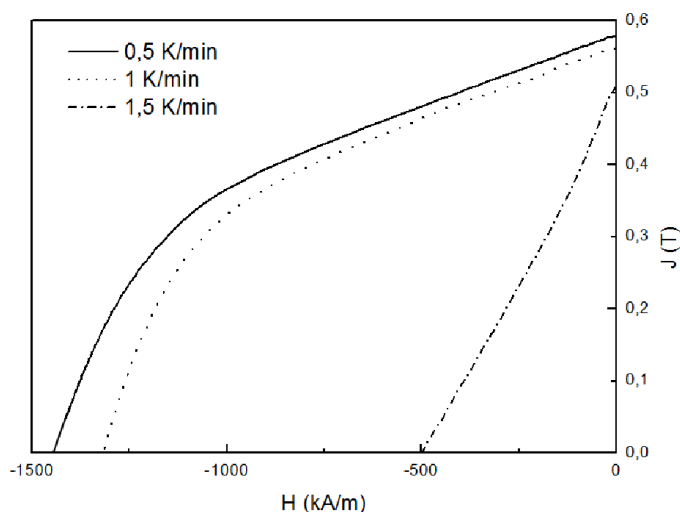


Figura 4.9 – Curvas de desmagnetização de ímãs processados com taxas de extração térmica de ligantes de 0,5, 1 e 1,5 K/min

Para entender este comportamento, é necessário relacionar as propriedades magnéticas com os teores de carbono e oxigênio resultantes de cada taxa de extração de ligante utilizada, mostrados na Tabela 4.6. A diferença significativa nas propriedades magnéticas pode ser correlacionada com a variação no teor de carbono, uma vez que nas três taxas de extração de ligantes estudadas o teor de oxigênio se manteve constante. A mais alta taxa de aquecimento durante a extração térmica de ligantes oferece menor tempo para que o processo de degradação dos polímeros, ativada pela atmosfera reativa do hidrogênio, aconteça. O processo de quebra das cadeias poliméricas dos componentes do sistema ligante é lento, e a saída dos subcomponentes dos polímeros na forma de gases pode também gerar bolhas, trincas e defeitos se for realizada de maneira acelerada. Quando o ciclo de extração térmica é finalizado, se o sistema ligante ainda não foi totalmente removido, o polímero remanescente sofrerá pirólise, fixando este carbono no ímã.

Tabela 4.6 – Resultados de propriedades magnéticas e teores de carbono e oxigênio de ímãs processados com taxas de extração térmica de ligantes de 0,5, 1 e 1,5 K/min

	$\rho$ (g/cm³)	O (PPM)	C (PPM)	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)	$BH_{(max)}$ (kJ/m³)
Taxa de 0,5 K/min	7,63	3490	530	0,590	1460	61
Taxa de 1 K/min	7,6	3420	900	0,570	1320	55
Taxa de 1,5 K/min	7,51	3500	1430	0,510	499	26

Ainda na Tabela 4.6, nota-se o baixo teor de carbono obtido com o uso da taxa de extração de ligantes de 0,5 K/min, de cerca de 530 PPM. Este teor é inferior mesmo ao teor de carbono da matéria prima, indicando que o tratamento com H<sub>2</sub> durante a extração foi capaz de extrair o carbono incorporado na fabricação da liga.

A presença de carbono pirolisado também pode ser notada visualmente nas amostras sinterizadas. A Fig. 4.10 mostra a aparência das amostras sinterizadas submetidas à extração térmica de ligantes nas taxas de 0,5 e 1,5 K/min, indicada na Tabela 4.6. Nesta imagem é possível observar manchas na superfície da amostra que sofreu o processo de extração de ligantes mais acelerado. Estas manchas indicam que parte do sistema ligante ainda estava presente no fim do processo de extração, evidenciando que o tempo de processo foi insuficiente.

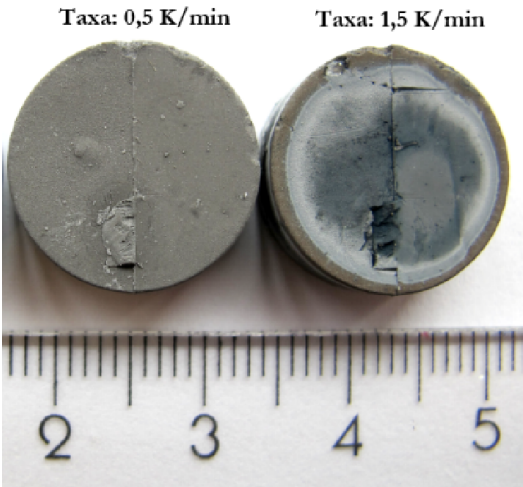


Figura 4.10 – Aparência de amostras após sinterização processadas com diferentes taxas de extração térmica de ligantes

A presença de material de sacrifício também teve seu efeito avaliado durante a sinterização de ímãs fabricados via MPI. Este material tem a

finalidade de incorporar parte do oxigênio presente na atmosfera de sinterização, assim deve ser preferencialmente similar ou mais reativo do que as amostras a serem sinterizadas. Neste caso, o material de sacrifício era o pó da própria liga utilizada.

Na Fig. 4.11 são exibidos os resultados da caracterização magnética de amostras sinterizadas com e sem material de sacrifício. Como se pode verificar, as curvas de desmagnetização dos dois grupos se encontravam próximas, deste modo buscou-se considerar o desvio estatístico de todas amostras com o intuito de verificar se as diferenças eram significativas.

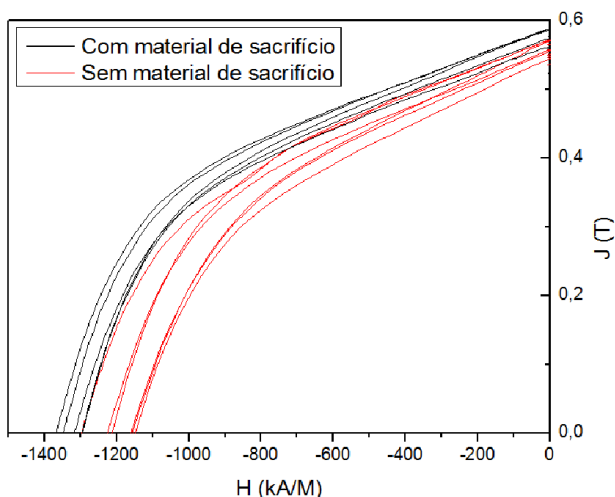


Figura 4.11 – Resultados da caracterização magnética de amostras sinterizadas com e sem material de sacrifício

Para estabelecer uma relação de causa e efeito, a análise estatística também considerou os resultados de teores de carbono e oxigênio nas amostras caracterizadas. Estes dados são exibidos na Tabela 4.7. Foi realizado o Teste T para análise da significância entre as médias dos resultados com e sem material de sacrifício, com um nível de significância de 5%. Observa-se, levando em consideração as médias e desvios-padrão, que a diferença de coercividade entre os dois grupos é significativa, assim como a diferença entre os teores de oxigênio. Este resultado aponta o resultado positivo da presença de material de sacrifício durante a sinterização, diminuindo a captura de oxigênio pelos ímãs e promovendo a melhoria na coercividade. Já o teor de carbono não apresentou diferença significativa e pode ser considerado igual nos dois grupos,

consequentemente não sendo influenciado pela presença de material de sacrifício.

Tabela 4.7 – Resultados comparativos da presença de material de sacrifício na sinterização

	HcJ (kA/m)		Teor de O (PPM)		Teor de C (PPM)	
	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
Com Material de Sacrifício	1325	29	3420	310	959	39
Sem Material de Sacrifício	1210	51	3750	210	917	58
Teste T' ( $\alpha=5\%$ )	Diferentes		Diferentes		Iguais	

4.2 Desenvolvimento de Ímãs à base de Nd-Fe-B Anisotrópicos através da MPI

Neste sub-capítulo, serão abordados os resultados que envolvem a utilização do processo MPI previamente otimizado na fabricação de ímãs anisotrópicos, que apresentem textura cristalina obtida via aplicação de campo magnético durante a injeção.

4.2.1 Resultados de Ímãs Fabricados em Molde de Injeção com Aplicação de Campo Magnético

De acordo com as simulações de campo magnético, o molde desenvolvido é capaz de aplicar efetivamente campo magnético na cavidade a ser preenchida com a carga de injeção, sendo este campo proporcional à intensidade de campo dos ímãs permanentes utilizados no molde.

Para avaliar se este campo possui intensidade suficiente para gerar textura cristalográfica nas amostras com ele fabricadas, o processo MPI com parâmetros otimizados, de acordo com o subcapítulo 4.1, foi aplicado no novo sistema de injeção. As amostras injetadas foram submetidas ao processo de extração de ligantes e então sinterizadas também com os parâmetros otimizados. Na Fig. 4.12 estão comparados os difratogramas de raios x em amostras isotrópicas e amostras injetadas sob campo (anisotrópicas). A alteração na intensidade de alguns picos preferenciais é um grande indicativo de que a amostra possui textura cristalográfica. A literatura menciona que em ímãs de Nd-Fe-B os planos (004), (006) e (105) são os que mais se destacam em ímãs anisotrópicos à base de Nd-Fe-B. Na Fig. 4.13, figuras de polo evidenciam a presença de textura em ambos planos, indicando que a orientação das partículas durante a injeção foi bem sucedida.



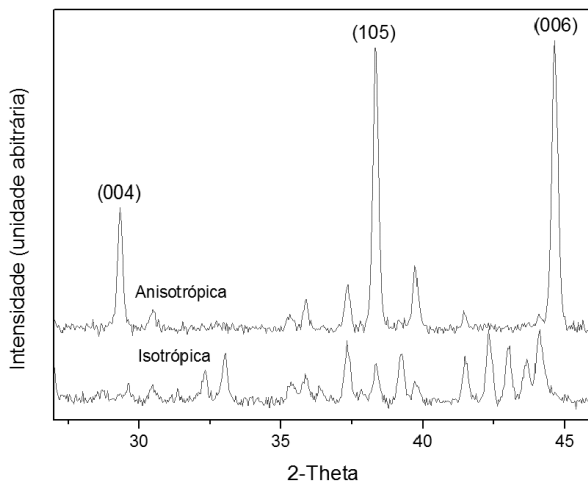


Figura 4.12 – Difração de raios x para ímãs Nd-Fe-B Isotrópicos e Anisotrópicos

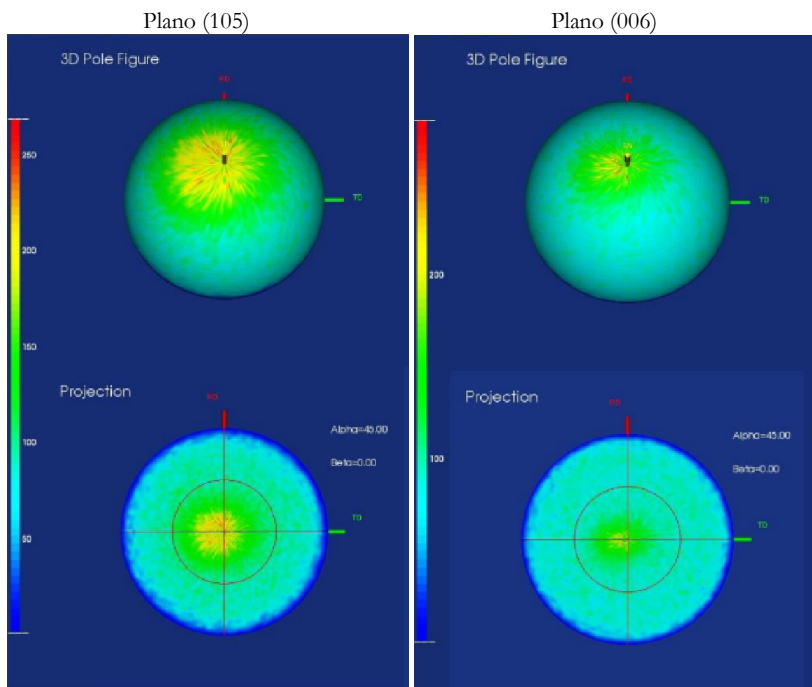


Figura 4.13 – Figuras de polo 3D e projeção 2D para os planos (105) e (006) em amostras com textura cristalina

Para analisar se a presença de textura cristalográfica teve influência nas propriedades magnéticas, o ímã injetado com campo foi caracterizado e comparado com um ímã isotrópico, injetado sem campo magnético. Os resultados são exibidos na Fig. 4.14. Observa-se que o processo de alinhamento teve sucesso na melhoria da remanência, com aumento de 83% nesta propriedade, atingindo intensidade de 1,1 T. O produto-energia máximo é o que mais se beneficia da presença de textura, uma vez que este é proporcional ao quadrado da remanência. Esta propriedade sofreu aumento de 365%, passando de 61 kJ/m<sup>3</sup> no ímã isotrópico para 223 kJ/m<sup>3</sup> no ímã anisotrópico.

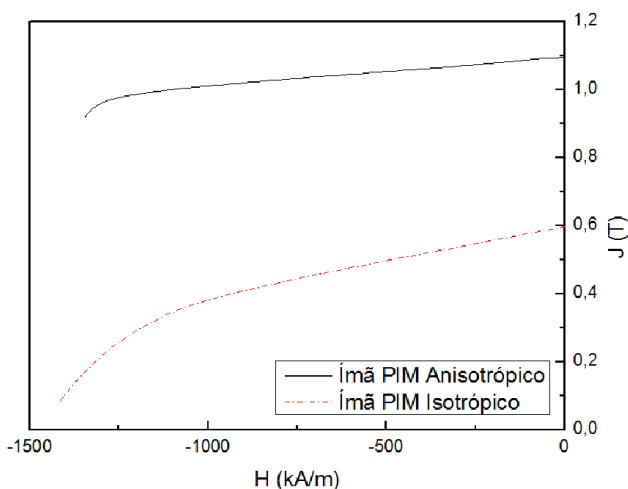


Figura 4.14 – Comparativo das curvas de desmagnetização de ímã fabricado via MPI isotrópico e anisotrópico

Para avaliar a presença de textura em nível microestrutural, as amostras anisotrópicas foram caracterizadas com mapeamento de orientação cristalográfica via EBSD. Esta técnica exibe a microestrutura do ímã, onde cada grão apresenta uma cor referente ao plano cristalográfico alinhado com a direção desejada. Para efeito de avaliação de textura, a cor vermelha indica um grão com a direção cristalina [001] consonante com um eixo cartesiano. Outras direções e direções intermediárias são expressas através de outras cores, de acordo com a convenção mostrada na Fig. 4.15. Nesta análise, o eixo  $z$  está perpendicular ao plano do papel, enquanto os eixos  $x$  e  $y$  estão no plano do papel. A preparação da amostra foi realizada de modo ao eixo  $z$  representar a direção de alinhamento.

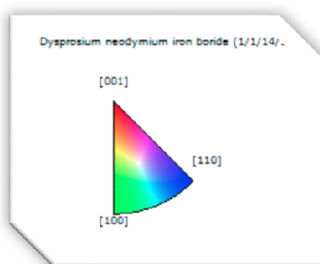


Figura 4.15 – Convenção de cores relacionadas às direções cristalográficas em mapeamento cristalográfico via EBSD

Na Fig. 4.16, é mostrado o resultado da caracterização em EBSD de uma amostra isotrópica, assim como a figura de polo de vários planos cristalográficos. Nesta amostra, conforme esperado, não se observa nenhuma textura presente em qualquer um dos planos, assim como o mapa de orientação cristalográfica mostra uma distribuição aleatória de cores nos grãos, indicando ausência de textura.

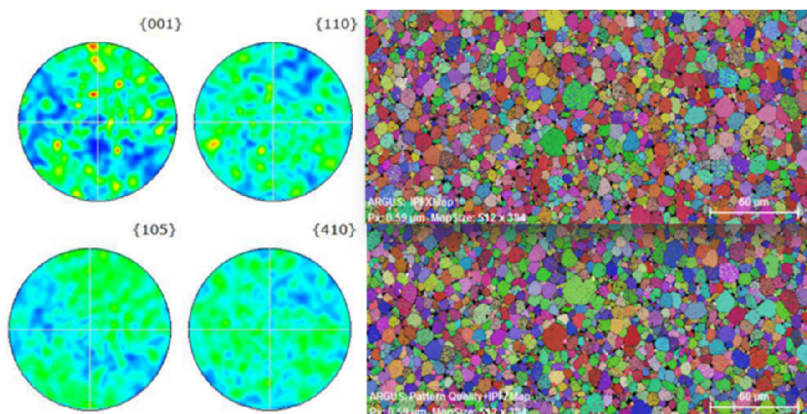


Figura 4.16 – Resultados para amostra isotrópica de figuras de polo nas direções [001], [110], [105] e [410] e mapa de orientação cristalográfica em eixos  $x$  e  $z$

Na Fig. 4.17, os mesmos resultados são exibidos para uma amostra anisotrópica. É possível observar a presença de textura nas direções [001] e [105], e ausência de orientação preferencial nas direções [110] e [410]. Na imagem de orientação microestrutural, nota-se textura significativa entre as direções ortogonais  $x$  e  $z$  com preferência de orientação dos grãos na direção [001] no eixo  $z$ , evidenciando a presença de textura cristalográfica.

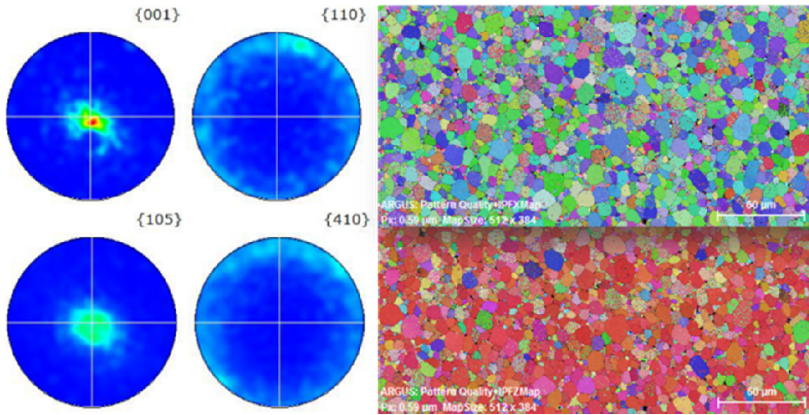


Figura 4.17 – Resultados para amostra anisotrópica de figuras de polo nas direções [001], [110], [105] e [410] e mapa de orientação cristalográfica em eixos  $x$  e  $z$

Nos próximos tópicos, diversas variáveis de processo terão seus efeitos quantificados na geração de textura cristalina, e, consequentemente nas propriedades magnéticas.

#### 4.2.2 Estudo da Influência da Intensidade do Campo de Alinhamento

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da intensidade do campo de alinhamento no grau de textura gerado nos ímãs. O grau de textura pode ser quantificado pelo fator  $f_p$ , que representa a fração percentual de alinhamento em relação a uma textura ideal ( $f_p = 100\%$ ) onde todos os grãos estão perfeitamente alinhados.

A intensidade do campo é controlada pelos ímãs do molde, onde de acordo com as simulações, e trabalhando com duas classes de ímãs obtêm-se duas intensidades de campo de alinhamento:

- Ímãs de 1,4 T no molde: Campo médio na cavidade de injeção: 1,2 T (Representado como *alto campo*).

- Ímãs de 1,2 T no molde: Campo médio na cavidade de injeção: 1,0 T (Representado como *médio campo*).

A Fig. 4.18 mostra as curvas de desmagnetização para ímãs sinterizados, alinhados durante a injeção com alto e médio campos, utilizando-se a carga de sólidos padrão de 60% em volume. As caracterizações são realizadas nas direções fácil (no eixo de alinhamento) e difícil (ortogonal ao eixo de alinhamento) para permitir o cálculo do grau de textura  $f_p$ .

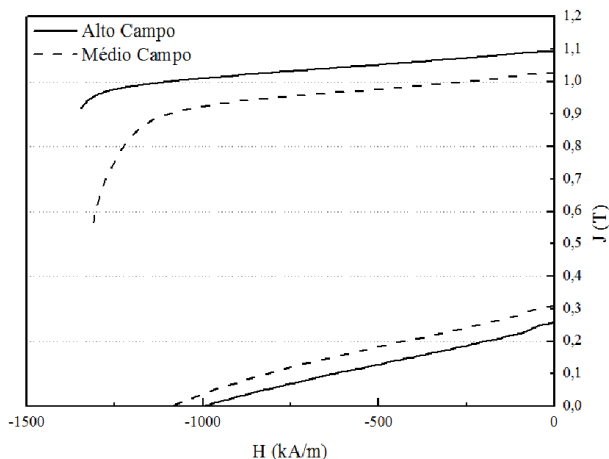


Figura 4.18 – Curva de desmagnetização de ímãs fabricados via MPI anisotrópicos, orientados com campo de alta e média intensidade

Observa-se na Fig. 4.18 diferença significativa entre as duas intensidades de campo de alinhamento, onde a curva de desmagnetização na direção fácil apresenta remanência superior para o ímã alinhado em alto campo. Na curva de desmagnetização no eixo difícil, o ímã alinhado em alto campo apresenta remanência menor. Este comportamento pode ser explicado através de um ímã com textura ideal. Neste caso, a remanência na direção difícil deveria ser igual a zero, já que a contribuição na remanência do eixo difícil é proporcional ao número de grãos orientados nessa direção, total ou parcialmente.

Através da remanência no eixo fácil e difícil para ímãs alinhados com alto e médio campo, foi possível calcular o fator de textura  $f_\varphi$ , para cada um dos processos. Os resultados estão sumarizados na Tabela 4.8. Para os ímãs alinhados em alto campo,  $f_\varphi$  foi igual a 90,5%, enquanto para alinhamento em médio campo,  $f_\varphi$  foi igual a 85,6%. É possível notar que a diferença no grau de textura de cerca de 5 pontos percentuais foi capaz de aumentar o produto-energia máximo em cerca de 15%, de 194 para 223 kJ/m<sup>3</sup>.

Tabela 4.8 – Resultados da influência da intensidade do campo de alinhamento nas propriedades magnéticas e no grau de textura  $f_\varphi$

	$B_r$ (T)	$f_\varphi$	$BH_{(max)}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
Alto Campo	1,093	90,5%	223
Médio Campo	1,027	85,6%	194

#### 4.2.3 Estudo da Influência da Carga de Sólidos

O processo de alinhamento na MPI difere do processo tradicional de fabricação de ímãs principalmente devido à presença do sistema ligante no primeiro. Nesta etapa pode ser definida a proporção entre sistema ligante e pó, tendo esta proporção impacto em diversas características do ímã fabricado por este processo, como encolhimento após a sinterização, distorções na forma entre outros. A utilização de maior carga de sólidos diminui o espaço entre as partículas, tornando a movimentação relativa entre estas mais dificultosa.

Este estudo buscou avaliar a influência da carga de sólidos em dois níveis, 58 e 60% de carga de sólidos em volume, além do comportamento desta diferença em alto e médio campo. A Fig. 4.19 mostra o resultado da variação da carga de sólidos com campo de alinhamento de média intensidade.

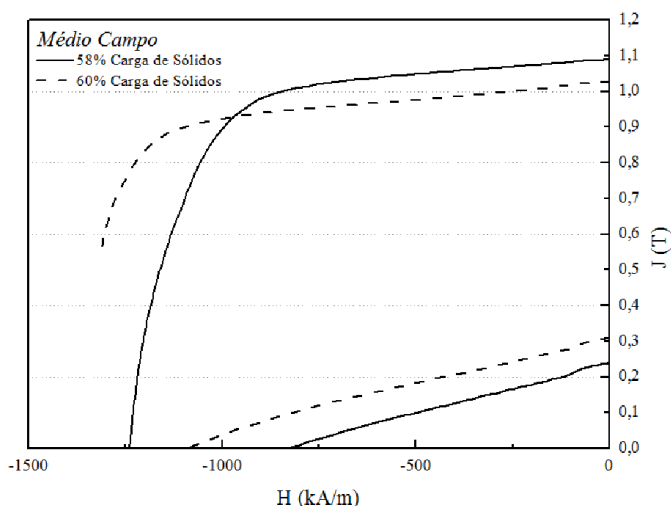


Figura 4.19 – Curva de desmagnetização de ímãs fabricados via MPI anisotrópicos orientados com campo de média intensidade e carga de sólidos de 58 e 60%

Pode-se notar que em médio campo, a carga de sólidos de 58% atingiu maior remanência na direção fácil e menor remanência na direção difícil indicando maior grau de textura nesta situação. O cálculo do fator  $f_\phi$  confirma esta diferença de textura, atingindo 91,8% para carga de sólidos de 58% enquanto que para a carga de sólidos de 60%, o fator  $f_\phi$  atingiu 85,6%. Estes resultados confirmam a relevância da carga de sólidos no processo de alinhamento, onde se obteve maior grau de textura na amostra com menor

carga de sólidos, e consequentemente, maior mobilidade. Entretanto, o ímã fabricado com carga de sólidos de 58% apresentou queda na coercividade, que foi possível de ser medida e atingiu 1240 kA/m, enquanto que no ímã fabricado com carga de sólidos de 60% não foi possível de ser detectada por ser superior a 1400 kA/m. Esta diferença pode estar relacionada à maior carga de ligantes presente nos ímãs com 58% de carga de sólidos, fator que contribuiu para o maior teor de carbono nestas amostras. Esta diferença será abordada na Tabela 4.10.

Na Fig. 4.20, o efeito da carga de sólidos é agora estudado com alinhamento realizado em alto campo. Mais uma vez é possível notar-se a maior remanência nas amostras com 58% de carga de sólidos, atingindo 1,15 T. O fator  $f_p$  foi calculado e atingiu 94,4 %, contra 90,5% para a mistura de injeção com carga de sólidos de 60%. Os resultados do grau de textura obtidos em alto e médio campos de alinhamento para ambos níveis de cargas de sólidos estão sumarizados na Tabela 4.9.

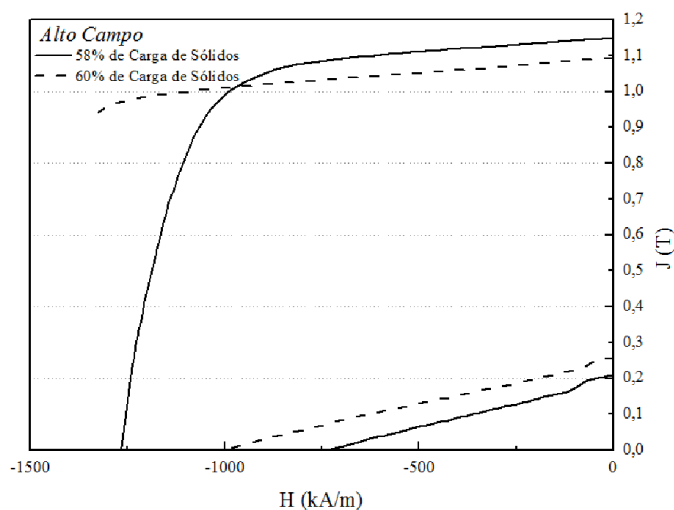


Figura 4.20 – Curva de desmagnetização de ímãs fabricados via MPI anisotrópicos orientados com campo de alta intensidade e carga de sólidos de 58 e 60%

Na Tabela 4.9, através dos resultados do grau de textura, observa-se que para ambas cargas de sólidos testadas, a injeção sob alto campo obteve maior alinhamento de partículas, devido ao fato de que um campo mais intenso gera maior torque, capaz de vencer possíveis obstáculos, atingindo-se assim uma melhor textura. A carga de sólidos mostrou seu efeito, já que o teor de 58% causou melhor textura tanto em médio quanto em alto campo. Este resultado se deve ao menor empacotamento de partículas na carga de

injeção com menor carga de sólidos, contribuindo para uma movimentação mais livre destas partículas durante o processo de alinhamento, facilitando o processo de rotação tanto em alto quanto em médio campo.

Tabela 4.9 – Resultados da influência da carga de sólidos e intensidade do campo de alinhamento no grau de textura  $f_p$

	Carga de Sólidos	
	58% vol	60% vol
Alto Campo	$f_p$ 94,4%	$f_p$ 90,5%
Médio Campo	$f_p$ 91,8 %	$f_p$ 85,6%

Já na Tabela 4.10, estão relacionados o valor da coercividade a 58 e 60% de carga de sólidos, em alto e médio campo. Também é mencionado o teor de carbono em cada uma destas variáveis. De acordo com os dados exibidos, os ímãs fabricados através de carga de injeção com 58% de carga de sólidos obtiveram menor coercividade, e maior teor de carbono do que a situação com 60% de carga de sólidos. Quando o mesmo ciclo de extração é utilizado para ambas cargas de sólidos, o resultado é uma extração de ligantes incompleta a 58% de carga de sólidos e um maior teor de carbono na peça sinterizada, reduzindo o valor da coercividade. Com mais ligante para ser removido, o processo que faz uso de 58% de carga de sólidos necessitaria de um processo de extração de ligantes com maior duração para obter os benefícios do maior grau de textura, porém mantendo a coercividade alta através de menor teor de carbono.

Tabela 4.10 – Resultados da influência da carga de sólidos e alinhamento com campo de alta e média intensidade na coercividade, relacionados ao teor residual de carbono

	Carga de Sólidos	
	58% vol	60% vol
Alto Campo	1260 kA/m	> 1400 kA/m
Médio Campo	1240 kA/m	> 1400 kA/m
Teor de carbono	730 PPM	570 PPM

As diferenças do grau de textura observadas para as combinações de intensidade de campo e carga de sólidos também foram quantificadas por outras técnicas além da caracterização magnética. Busca-se através destas técnicas observar diretamente as diferenças na textura cristalográfica ao invés de seu efeito nas propriedades magnéticas. Para quantificação desta textura foi utilizada difração de raios x em ímãs com grau de textura 94,4 % e 85,6 % obtidos via combinação de intensidade de campo de alinhamento e carga de sólidos.

A Fig. 4.21 mostra uma seção do difratograma entre as posições  $2\theta$  de  $27,5^\circ$  e  $46^\circ$ , onde se encontram os picos referentes às reflexões dos planos



(004) a  $29,30^\circ$ , (006) a  $44,89^\circ$  e (105) a  $38,53^\circ$  para a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , que são os planos mais influenciados pelo processo de alinhamento. Observa-se uma alteração significativa na intensidade e na relação de altura destes picos das amostras com textura em relação à amostra isotrópica. O aumento na intensidade destas reflexões na amostra alinhada em alto campo em relação ao alinhamento em médio campo também é um indicativo do aumento no grau de textura detectado através das caracterizações magnéticas.

A aplicação de campo magnético traz como principal efeito o alinhamento do eixo  $c$  (direção [001]) do cristal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  na direção do campo aplicado. Assim, os planos da família {001} devem ser os mais beneficiados pelo aumento no grau de textura. Este fenômeno pode ser observado ainda na Fig. 4.21. Em relação ao ímã alinhado em médio campo, o ímã com fator  $f_p = 94,4\%$  teve a intensidade da reflexão referente ao plano (006) aumentada em  $36,8\%$ . Já a reflexão referente ao plano (105), não diretamente favorecido pela textura, teve aumento de intensidade inferior, de apenas  $13\%$ .

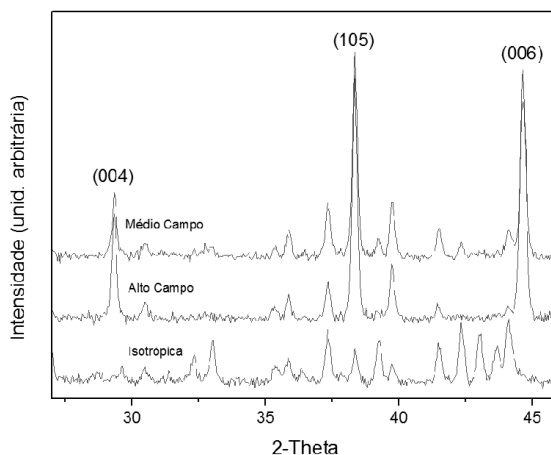


Figura 4.21 – Difratometria de raios x em ímãs alinhados em médio campo ( $f_p = 85,6$ ), alto campo ( $f_p = 94,4\%$ ) e amostra isotrópica de referência

A Fig. 4.22 exibe as figuras de polo do plano (006) realizadas via DRX para os dois graus de textura ( $f_p = 85,6$  e  $94,4\%$ ). Nota-se que as figuras de polo representam eficientemente a diferença no grau de textura calculado através das propriedades magnéticas. O ímã com maior textura apresenta maior intensidade na origem do círculo, ou seja, menor dispersão angular da direção [001] dos grãos do material em relação à direção de alinhamento indicando maior textura. Já no ímã com menor textura ( $f_p = 85,6\%$ ) observa-

se concentração na região central, que indica presença de textura, porém com menor intensidade em comparação ao ímã com maior  $f_p$ .

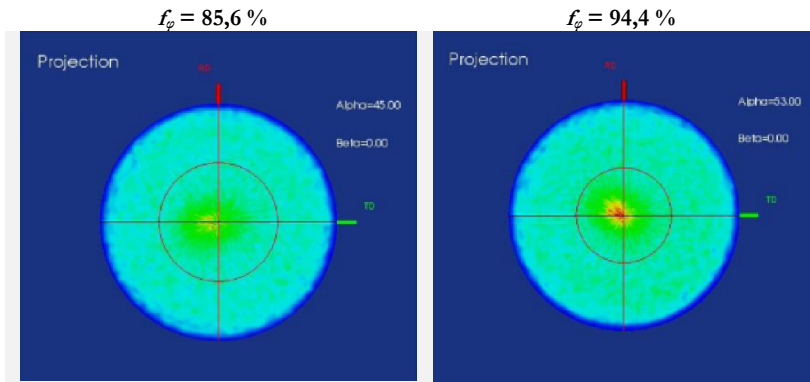


Figura 4.22 – Figuras de polo elaboradas via DRX para amostras com graus de textura de 85,6 e 94,4%

A Fig. 4.23 mostra a comparação entre os graus de textura ( $f_p = 85,6$  e  $94,4$  %), através da técnica de mapeamento de orientação cristalográfica via EBSD. Na figura, são exibidos em cor vermelha (de acordo com a convenção mostrada na Fig. 4.15) os grãos cuja direção  $[001]$  estão posicionados no eixo  $\hat{z}$  (eixo de alinhamento).

Analisando-se as imagens, nota-se um maior número de grãos desalinhados no ímã com  $f_p = 85,6$ . Estes grãos possuem outras direções alinhadas ao eixo  $\hat{z}$  como  $[110]$ , representada em azul, e  $[100]$ , representada em verde. Estes grãos desalinhados não colaboram para o aumento da remanência, assim diminuindo o grau de textura.

O desalinhamento destes grãos está relacionado às variáveis de processo discutidas anteriormente, que criaram barreiras que impediram a movimentação de boa parte das partículas durante o processo de injeção, resultando na menor texturização. Já no ímã com  $f_p = 94,4$  %, apenas alguns grãos se mostram desalinhados, indicando que o processo de alinhamento foi eficiente, fato que resultou na elevada remanência e produto-energia máximo observado nestes ímãs.

As imagens também incluem as figuras de polo para a direção  $[001]$  em relação ao eixo  $\hat{z}$  de alinhamento, realizadas via EBSD, onde é clara a menor dispersão angular na amostra com maior grau de alinhamento, em consonância às figuras de polo realizadas via DRX.

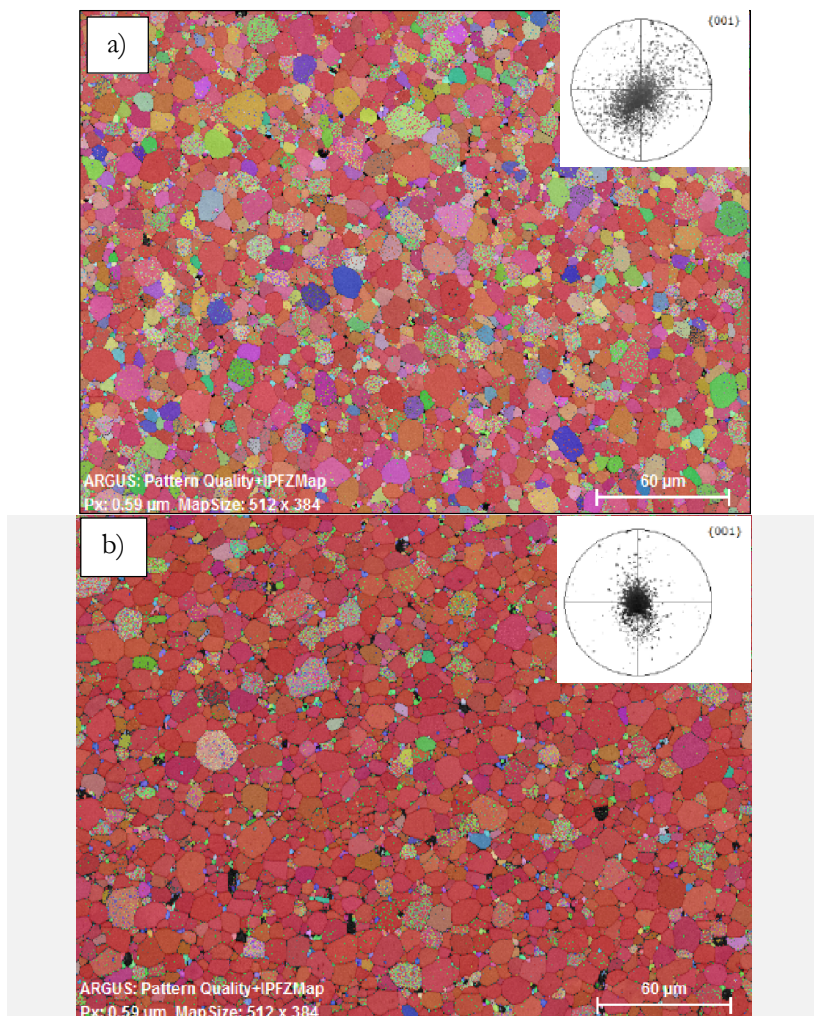


Figura 4.23 – Mapa de orientação cristalográfica e dispersão angular realizados via EBSD para ímãs com a)  $f_\phi = 85,6 \%$ , e b)  $f_\phi = 94,4 \%$

#### 4.2.4 Estudo da Influência do Sistema Ligante no Grau de Textura

A alteração da composição do sistema ligante traz diversas alterações no processamento, como a readaptação do processo de extração, alteração nos parâmetros de injeção, diferenças dimensionais, entre outros. Entretanto, uma das principais diferenças é a alteração nas propriedades reológicas da carga de injeção. Para se conseguir plasticidade e moldabilidade

a temperatura de injeção é definida com base em um ensaio reológico, transferidos em seguida como parâmetros para a injetora.

Na Fig. 4.24, são mostradas as curvas de desmagnetização para os dois sistemas ligantes, com 15 e 30% de polietileno (PE), ambos com a mesma carga de sólidos (60%). Inicialmente, nota-se a menor coercividade nos ímãs fabricados com o sistema ligante com mais PE. O teor de carbono residual nestes ímãs foi medido, atingindo o valor de 850 PPM, contra 570 PPM no ímã com 15% PE. Este teor elevado de carbono na amostra com 30% PE tem origem no processo de extração térmica de ligantes, uma vez que o PE não é solúvel em solventes e não é removido na etapa de extração química. Assim, em comparação com o sistema com 15% PE, há o dobro de polímero para ser removido durante a extração térmica, fato que ocasiona o aumento no teor final de carbono, já que o mesmo ciclo de extração térmica foi utilizado nos dois sistemas ligantes. Neste caso, para melhoria da coercividade uma taxa de extração térmica mais lenta deveria ser empregada.

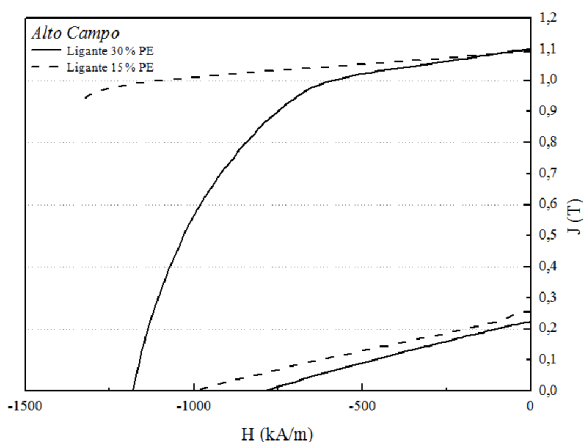


Figura 4.24 – Curvas de desmagnetização para ímãs fabricados com sistemas ligantes com 15 e 30% de PE, com carga de sólidos de 60% e alinhados com alto campo

Já a textura se mostrou muito similar, com ambos ímãs atingindo cerca de 1,1 T de remanência. O grau de alinhamento calculado atingiu, como esperado, valores muito próximos. No sistema ligante com 15% PE,  $f_\phi = 91,1\%$  enquanto o sistema com 30% PE atingiu um  $f_\phi = 92,0\%$ . O grau de textura similar indica condições semelhantes de mobilidade das partículas em meio ao sistema ligante durante o processo de injeção. Assim, a viscosidade das cargas de injeção com os dois teores de PE foi avaliada em um reômetro capilar, na respectiva temperatura de injeção.

A Fig. 4.26 mostra os resultados da medição da viscosidade de ambos sistemas ligantes, na temperatura de injeção, em função da taxa de cisalhamento. Sendo as cargas de injeção fluidos não newtonianos, a viscosidade é uma função da taxa de cisalhamento aplicada. A definição da taxa exata de cisalhamento imposta pela rotação de uma partícula, quando exposta ao campo magnético no molde, é de grande complexidade. Assim buscou-se avaliar o comportamento da viscosidade em um grande intervalo da taxa de cisalhamento.

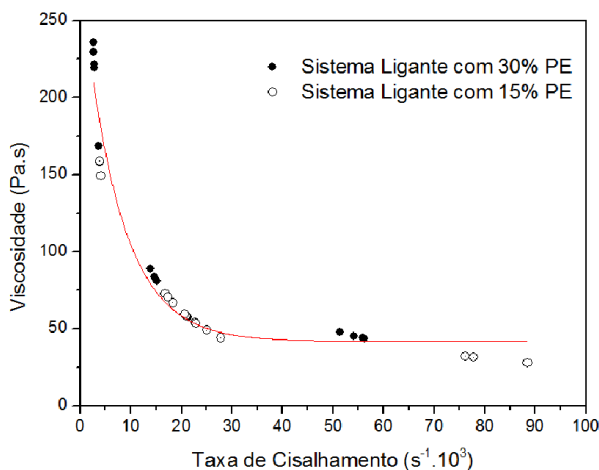


Figura 4.25 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento na temperatura de injeção para sistemas ligantes com 15 e 30% PE

O que se observa é uma grande similaridade na viscosidade da carga de injeção com ambos sistemas ligantes, em todo intervalo testado de taxa de cisalhamento. Assim, pode-se afirmar que não há diferenças significativas, durante o processo de alinhamento, por parte dos dois sistemas ligantes estudados, resultando em graus de texturas similares.

Ressalta-se, que os resultados de viscosidade são dados na temperatura de injeção, diferente para os dois sistemas ligantes. A temperatura de injeção é definida experimentalmente de modo a garantir bom fluxo de material de injeção, e é uma provável causa da similaridade na viscosidade para as duas composições do sistema ligante.

#### 4.2.5 Efeito da Desmagnetização da Amostra previamente à Extração de Ligantes

Na Fig. 4.26 está exibida a caracterização magnética de um ímã injetado, antes das etapas de extração de ligantes e sinterização. É possível

notar o significativo valor da coercividade para um ímã não sinterizado, de cerca de 120 kA/m. Esta alta coercividade, relacionada ao alto teor de disprósio da liga, impede o processo de auto-desmagnetização completo do ímã após removido o campo magnético durante a injeção, gerando considerável campo remanente, de 0,52 T.

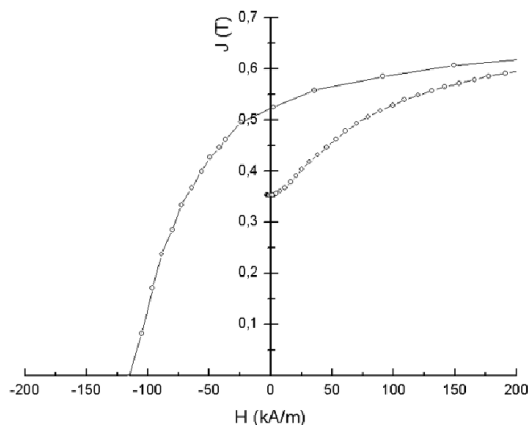


Figura 4.26 – Caracterização magnética da amostra após injeção

A presença desta remanência dificulta a manipulação das amostras injetadas, visto que tendem a se comportar como ímãs, aderindo umas às outras e a instrumentos ferromagnéticos. Um fator complicador nesta fase do processamento é a fragilidade das amostras, principalmente depois da extração química de ligantes.

Além destas questões, o campo auto-desmagnetizante presente também pode ser uma causa de perda de alinhamento. Na eventualidade de as etapas seguintes do processamento oferecerem alguma mobilidade às partículas ainda não sinterizadas, o torque induzido pelo campo auto-desmagnetizante provocará a movimentação das partículas, afetando a textura do ímã após a sinterização.

Assim, a aplicação de um campo externo desmagnetizante de baixa intensidade foi realizada nas amostras após a injeção, obtendo êxito verificado pela ausência de atração entre as mesmas. Por tratar-se de um campo aplicado no sentido contrário ao alinhamento, buscou-se avaliar se este processo causa alteração nas propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados. A Fig. 4.27 mostra os resultados de amostras fabricadas com carga de sólidos de 60% e idênticos parâmetros de extração de ligantes e sinterização, que foram processadas com e sem desmagnetização após a injeção.

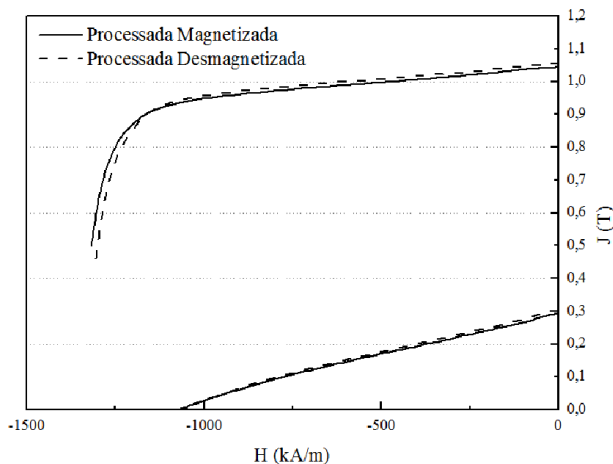


Figura 4.27 – Curvas de desmagnetização de amostras processadas via MPI processadas no estado magnetizado e desmagnetizado

Em amostras com 60% de carga de sólidos, não foi identificado prejuízo nas propriedades magnéticas de amostras processadas no estado magnetizado e desmagnetizado, já que de acordo com a Fig. 4.27 as propriedades magnéticas são bastante similares. De acordo com este resultado, comprova-se que o processo de desmagnetização não causa prejuízos na textura, o que indica que o sistema ligante é eficiente em prevenir a movimentação das partículas.

Também buscou-se avaliar o efeito da desmagnetização das amostras processadas com carga de sólidos de 58%. Entretanto, durante o processo de extração química de ligantes, as amostras que se encontravam magnetizadas se partiram, como mostra a Fig. 4.28. Nesta figura é possível notar que todas amostras que se encontravam no estado magnetizado não foram capazes de manter sua integridade, enquanto as amostras que foram desmagnetizadas não sofreram danos. A carga de sólidos de 58%, devido ao maior teor de ligantes, aumenta o afastamento entre as partículas do pó, fator que facilita o processo de alinhamento porém reduz os mecanismos de travamento entre partículas, que são responsáveis por manter a integridade de forma da amostra após a retirada do sistema ligante. A presença de uma força de repulsão interna nas amostras magnetizadas, devido ao próprio campo auto-desmagnetizante, foi suficiente para quebrar as amostras assim que parte do ligante foi removido na extração química.

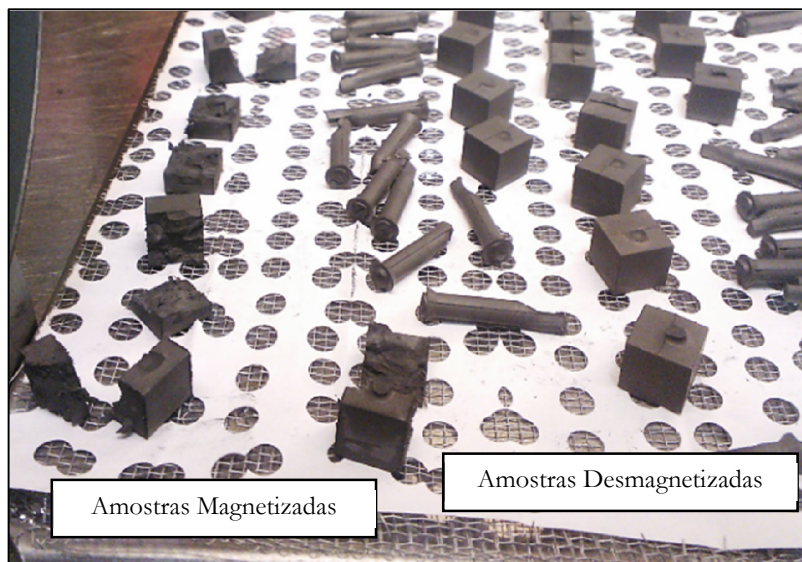


Figura 4.28 – Imagem de amostras com 58% de carga de sólidos, após o processo de extração química, processadas magnetizadas e desmagnetizadas

De acordo com os resultados, a desmagnetização das amostras após a injeção não altera as propriedades magnéticas do ímã além de facilitar o manuseio destas, sendo uma prática recomendada, especialmente na utilização de menor carga de sólidos.

#### 4.2.6 *Análise da Homogeneidade da Textura*

O processo eficiente de alinhamento durante a injeção está relacionado com a mobilidade das partículas do pó, e esta mobilidade por sua vez depende da temperatura da carga de injeção. Durante o processo de injeção, as extremidades do ímã injetado sofrem rápido resfriamento por estarem em contato com as paredes do molde, fator que pode contribuir para a presença de menor textura nestas regiões. A possibilidade da técnica EBSD de avaliação localizada da textura foi aplicada para avaliação desta questão.

A Fig. 4.29 mostra as figuras de polo realizadas via EBSD para os planos (001) e (105) no centro e na extremidade das amostras, alinhadas com campo de alta e média intensidade. Observa-se, além das diferenças significativas entre amostras alinhadas em alto e médio campos, as avaliações no centro e na extremidade da amostra não mostram diferenças exacerbadas.



Uma sutil diferença entre estas regiões pode ser percebida na amostra alinhada em alto campo, mas sem prejudicar o ótimo grau de texturização.

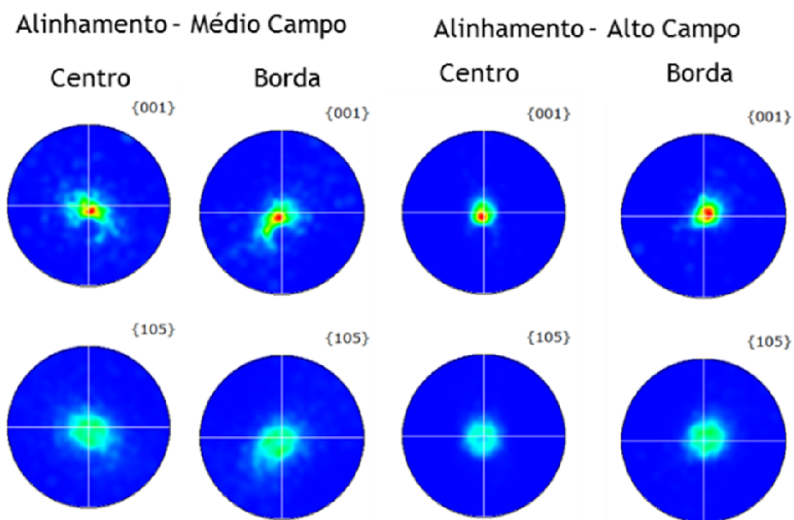


Figura 4.29 – Figuras de polo realizadas via EBSD nas direções [001] e [105] na região central e na periferia das amostras que foram alinhadas em campos médio e alto

A avaliação da homogeneidade também foi avaliada via mapa de orientação cristalográfica gerada via EBSD. Na Fig. 4.30, o mapa de orientação é mostrado no centro e na borda de um ímã alinhado em campo de média intensidade. Os grãos desalinhados se apresentam nas cores azul e verde, enquanto os grãos com orientação favorável são exibidos em tons de vermelho. Pode-se observar que não há diferença significativa entre as duas posições do ímã, assim como observado nas figuras de polo na Fig. 4.29. Este indicativo permite afirmar que durante a injeção, o resfriamento da carga de injeção na periferia da amostra não foi suficientemente rápido para impedir a geração de textura.

Um dos fatores que podem ter contribuído para a baixa diferença na textura entre o centro e a borda da amostra é o pré-aquecimento do molde antes da injeção. O pré-aquecimento, realizado a 40 °C, impede que uma diferença muito grande de temperatura entre o molde e a carga de injeção, o que poderia causar transtornos no preenchimento da cavidade, o aparecimento de “soldas frias”, endurecimento da carga de injeção no canal de injeção, preenchimento incompleto, além de outros defeitos. Este pré-aquecimento reduz a taxa de resfriamento da carga de injeção, e consequentemente seu endurecimento, criando uma janela de tempo onde a

carga de injeção ainda possui plasticidade suficiente para permitir a rotação das partículas do pó com o campo magnético e assim, geração de textura.

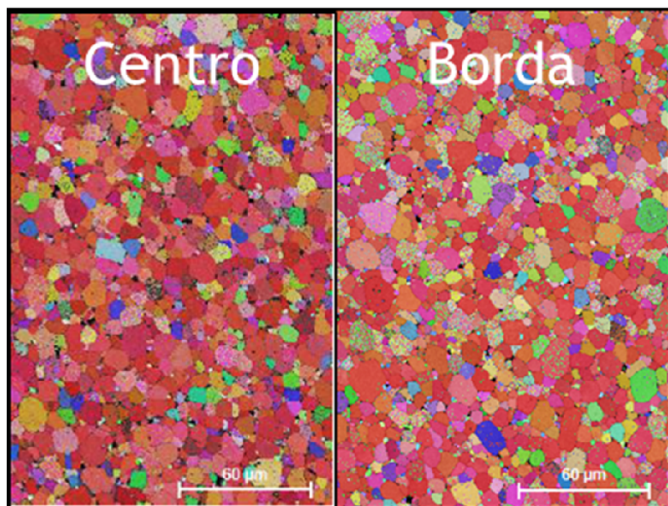


Figura 4.30 – Mapa de orientação cristalográfica realizados via EBSD para ímãs alinhados em médio campo, em regiões no centro e na periferia das amostras

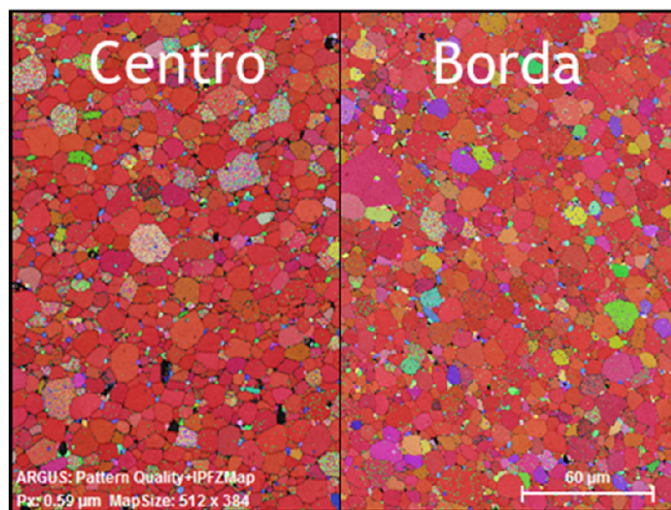


Figura 4.31 – Mapa de orientação cristalográfica realizados via EBSD para ímãs alinhados em alto campo, em regiões no centro e na periferia das amostras

Na Fig. 4.31, é mostrado o mapa de orientação dos grãos no centro e borda de ímãs alinhados com alto campo. Percebe-se a diferença no

número de grãos desalinhados em relação à Fig. 4.30, sendo bastante inferior devido ao maior grau de texturização da amostra alinhada com alto campo. Conforme sugerido nas figuras de polo mostradas na Fig. 4.29, observa-se pouca diferença entre o centro e a periferia da amostra, com um número ligeiramente maior de grãos desalinhados na extremidade, sugerindo que há algum efeito da diferença de taxa de resfriamento, mas sem comprometer significativamente a qualidade da textura.

#### *4.2.7 Comparação de Ímã MPI Anisotrópico com Ímã de Referência e Aprimoramento da Coercividade*

Para fins de referência, os resultados obtidos nos ímãs anisotrópicos fabricados através de parâmetros de processo otimizados foram comparados com um ímã anisotrópico fabricado através do processo MP tradicional, compactados em prensa isostática, a partir do mesmo pó e utilizando o mesmo ciclo de sinterização. O ímã de referência foi alinhado com pulsos magnéticos de intensidade de 3 T, indicado pela literatura como suficiente para atingir ótimo nível de textura e máximas remanência e produto-energia máximo.

Na Fig. 4.32, são mostradas as curvas de desmagnetização do ímã fabricado via MPI com carga de sólidos de 60% e alinhado sob alto campo em comparação ao ímã de referência anisotrópico fabricado através do processo MP tradicional. Para comparação dos valores de coercividade, também são mostradas as medições a 120 °C, já que à temperatura ambiente a coercividade de ambos materiais é superior à capacidade de aplicação de campo do equipamento.

É possível visualizar que o ímã de referência possui remanência superior, de 1,21 T em relação a 1,1 T do ímã injetado sob campo, à 25 °C. Atribui-se esta diferença ao menor grau de textura obtida no ímã injetado devido, principalmente ao campo de alinhamento (3 T no processo MP tradicional e 1,2 T no molde de injeção) e também à maior dificuldade de orientação das partículas no processo MPI devido à presença do sistema ligante, um meio viscoso, diferentemente do processo tradicional onde o pó está livre no momento do alinhamento.

A diferença de coercividade pode ser relacionada principalmente aos fatores mencionados no capítulo anterior, como a presença de diferentes teores de oxigênio e carbono, além de como estes contaminantes estão dispersos na microestrutura, alterando os mecanismos de nucleação de domínios reversos, um dos fenômenos responsáveis pela definição da coercividade em ímãs à base de Nd-Fe-B. Uma abordagem mais aprofundada a este aspecto será dada no capítulo 4.4.

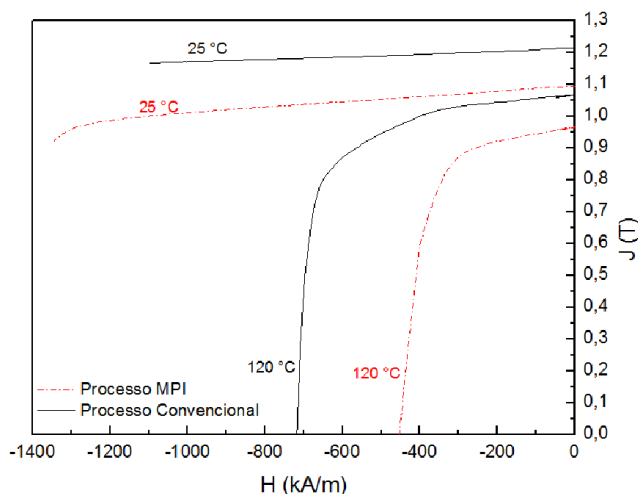


Figura 4.32 – Curvas de desmagnetização a 25 e 120 °C de ímã fabricado via MPI em comparação ao ímã de referência fabricado através do processo MP tradicional.

Na Fig. 4.33 estão mostradas no diagrama a variação da coercividade e remanência em função da temperatura, para os ímãs anisotrópicos fabricados via MPI e os ímãs de referência fabricados através do processo MP tradicional. É possível notar que para ambas propriedades, embora partam de valores iniciais diferentes, a taxa de variação destas em relação à temperatura é bastante similar entre os dois tipos de ímãs. As taxas de variação da remanência e coercividade com a temperatura (coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente) são definidas pela estrutura e composição da fase 2:14:1 e a similaridade destas propriedades entre os dois processos é um indicio de que o processo MPI mantém inalteradas estas características.

Embora o coeficiente  $\alpha$  seja muito similar, as diferenças nos valores de partida da remanência estão relacionadas às condições de processo que influenciam a movimentação das partículas no alinhamento e porosidade residual.

Para a coercividade, atribui-se que as diferenças nos valores de partida são decorrentes do desenvolvimento microestrutural, como a condição dos contornos de grão, defeitos, presença de impurezas ou ainda do desenvolvimento de fase intergranular rica em neodímio.

De acordo com a literatura, a coercividade pode ser aprimorada com aplicação de tratamento térmico após a sinterização. O tratamento térmico é realizado em temperaturas próximas à de formação do eutético rico em neodímio, responsável pela formação de fase líquida na sinterização. No ímã “como sinterizado”, essa fase está presente de maneira irregular nos

contornos de grão, de acordo com estudo da literatura (VIAL et al., 2002). Após aplicação de tratamento térmico esta fase se apresenta de modo contínuo em toda interface entre grãos, e os valores de coercividade aumentaram, fortalecendo assim o argumento de que a formação desta camada é responsável pela maior resistência à nucleação de domínios reversos nos ímãs que sofreram tratamento térmico.

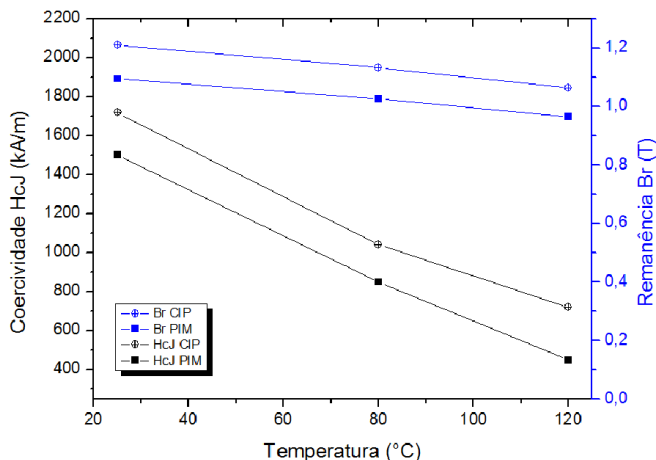


Figura 4.33 – Variação da coercividade e remanência em função da temperatura de caracterização, para ímãs fabricados via MPI e ímãs fabricados através do processo MP tradicional

Buscando-se obter melhora nos valores de coercividade para ímãs fabricados via MPI, com base em resultados da literatura (MENUSHENKOV; SAVCHENKO, 2003; VIAL et al., 2002), foram aplicados tratamentos térmicos após a sinterização, em temperaturas de 520 °C e 550 °C por uma hora. Os resultados foram aplicados a amostras com carga de sólidos de 60%, alinhadas em médio campo (maior coercividade, menor remanência) e carga de sólidos de 58%, alinhadas em alto campo (menor coercividade, maior remanência) e são mostrados nas Figs. 4.34 e 4.35.

Na Fig. 4.34, observa-se o efeito da aplicação de tratamentos térmicos de 520 °C e 550 °C nos ímãs fabricados com carga de sólidos de 60%, alinhados com médio campo. Devido ao menor teor de carbono, estes ímãs obtiveram maior coercividade, em relação ao processo que fez uso de carga de sólidos de 58%. Na caracterização à 25 °C, observa-se que a coercividade não havia sido atingida mesmo antes do tratamento térmico, porém já se notava início de processo de desmagnetização com o aparecimento de parte do "joelho" desta curva. Após o tratamento térmico, o aparecimento do

joelho da curva não é mais evidente, tanto a 520 °C quanto a 550 °C, um sinal de melhora na coercividade. Mas para avaliação real desta propriedade é necessária a realização da curva de desmagnetização a temperaturas mais elevadas. A 80 °C e 120 °C já se pode detectar a coercividade e nota-se a melhoria trazida pela aplicação de tratamento térmico, aumentando consideravelmente esta propriedade em relação ao ímã sem tratamento. Os resultados para 520 °C e 550 °C foram similares, aumentando a coercividade em cerca de 20% a 80 °C, e em 37% a 120 °C. A realização de tratamento térmico não acarretou em mudanças na remanência, já que não há alteração na textura.

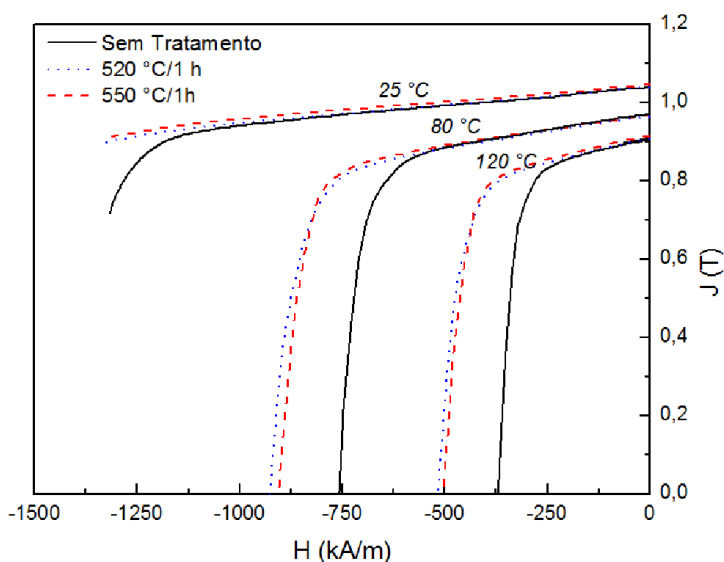


Figura 4.34 – Efeito do tratamento térmico em ímãs fabricados com carga de sólidos de 60%, alinhados com médio campo

A Fig. 4.35 traz os resultados da aplicação de tratamento térmico em ímãs fabricados com carga de sólidos de 58%, alinhados com alto campo. Nestes ímãs, devido ao maior teor de carbono, decorrente da maior quantidade de ligantes, a coercividade era inferior, podendo ser observada mesmo na caracterização à temperatura ambiente. Neste caso, a aplicação de tratamento térmico, tanto a 520 °C quanto a 550 °C levou a um aumento na coercividade para um nível que impedia a medição da curva completa. Assim, as medições a temperaturas mais elevadas permitem uma avaliação mais precisa do efeito dos tratamentos. As duas temperaturas de tratamento térmico ensaiadas trouxeram mais uma vez resultados muito próximos, com

uma pequena superioridade no tratamento realizado a 550 °C, aumentando a coercividade a 80 °C em 22%. Já à temperatura de 120 °C o aumento na coercividade foi de 36%. O aumento da coercividade, percentualmente, foi similar ao estudo realizado em amostras com carga de sólidos de 60%, o que pode indicar que o mecanismo de modificação microestrutural do tratamento térmico atua de modo similar, ainda que partindo de condições iniciais distintas de propriedades magnéticas e teor de carbono residual.

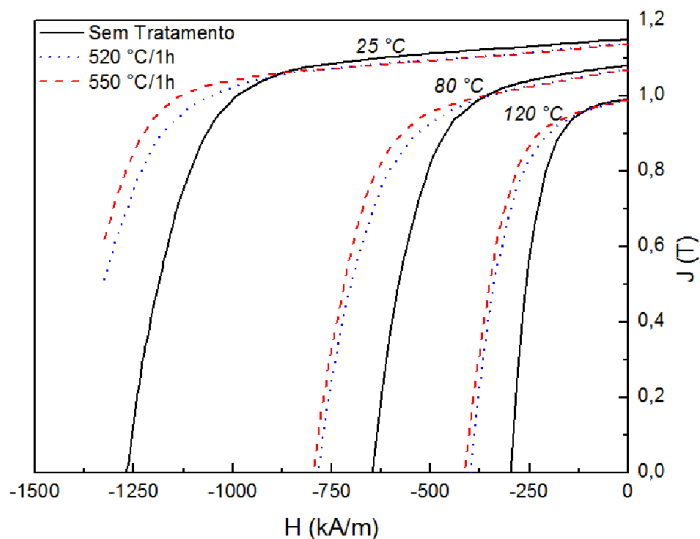


Figura 4.35 – Efeito do tratamento térmico em ímãs fabricados com carga de sólidos de 58%, alinhados com alto campo

### 4.3 Avaliação de Aspectos Dimensionais e Análise da Anisotropia do Encolhimento

Neste capítulo, serão apresentados resultados das caracterizações dimensionais via Perfilometria Óptica para avaliação dimensional de ímãs fabricados via processo MPI, analisando a influência das principais variáveis de processo. Também será estudado o encolhimento em amostras com textura, que possuem diferentes graus de encolhimento dependentes da direção do campo de alinhamento aplicado no processo de injeção.

#### 4.3.1 Avaliação Dimensional dos Ímãs após Injeção

A caracterização da amostra após a injeção é necessária para se estabelecer um parâmetro de comparação com a avaliação dimensional após a sinterização. Na Fig. 4.36 são mostrados os resultados da avaliação dimensional em dois eixos da amostra cúbica após a moldagem por injeção. Observou-se sutil variação em relação ao dimensional do molde ( $10,000 \pm 0,005$ ) que indica um aumento no tamanho da amostra devido ao alívio da pressão de injeção. As amostras também apresentaram boa planicidade nas faces e ausência de defeitos. Também foi observada diferença ( $10 \mu\text{m}$ ) de tamanho entre os dois eixos caracterizados, que foi atribuída à diferença construtiva do molde, já que esta se encontra dentro da tolerância especificada.

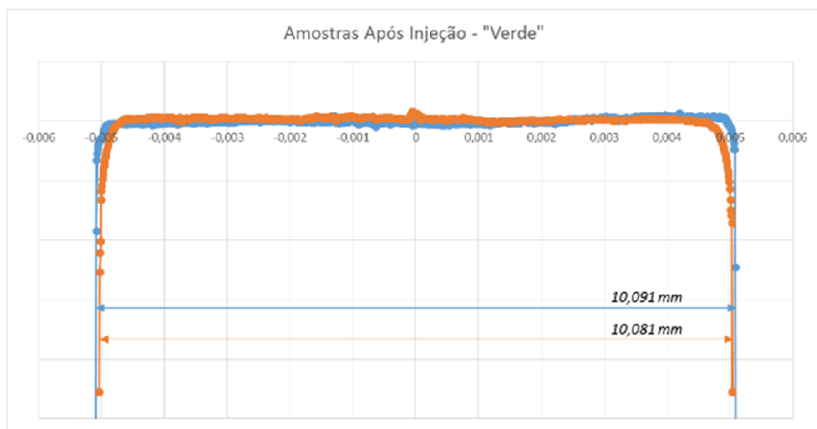


Figura 4.36 – Dimensional de amostra após injeção – estado “verde” nos eixos 1 e 2, perpendiculares entre si

#### 4.3.2 Avaliação Dimensional de Ímãs Isotrópicos após Sinterização

Na Fig. 4.37, é mostrada a variação dimensional de um ímã isotrópico, com carga de sólidos de 60 % após a sinterização comparado ao ímã injetado. As dimensões indicadas são as médias observadas nos dois eixos caracterizados. O encolhimento registrado foi isotrópico, de 16,76 %  $\pm 1$  %, em relação ao corpo injetado. Este encolhimento linear representa, em volume, encolhimento de 42,3 %  $\pm 3$  %. Este valor está de acordo com a carga de ligantes presente no material injetado (40 % vol.), considerando que o volume antes ocupado pelo ligante e convertido em porosidade após



a extração química e térmica, é quase totalmente eliminado na etapa de sinterização.

Também é possível observar pouca distorção do ímã após a sinterização, indicando que o processo de extração de ligantes está sendo conduzido de forma eficiente. Quando a extração dos ligantes não é realizada de modo adequado diversas alterações dimensionais podem ocorrer, desde distorções até o colapso total da amostra.

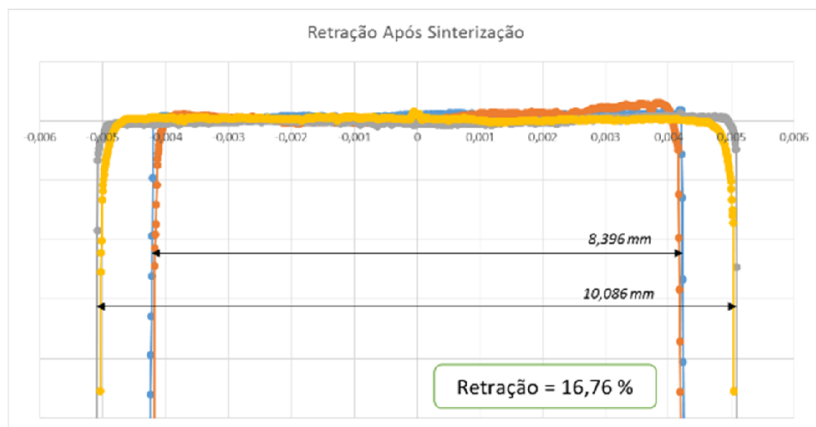


Figura 4.37 – Dimensional de amostras isotrópicas após injeção e após sinterização, indicando o encolhimento após este processo

Também foi estudado se as diferenças na composição do sistema ligante acarretam variações dimensionais. Os resultados da comparação dimensional entre o uso de sistema ligantes com 15 e 30 % PE, ambos com carga de sólidos de 60 %, está mostrado nas Fig. 4.38 e 4.39. É possível observar que a variação da composição do sistema ligante em 15 e 30 % PE não alterou significativamente a dimensão dos dois eixos analisados, ou seja, ambos apresentaram similar taxa de encolhimento na sinterização.

No eixo 1, a dimensão medida foi de  $8,44 \pm 0,01$  mm tanto para amostras que utilizaram sistema ligante com 15 % PE quanto amostras que aplicaram o teor de 30 %. No eixo 2, ortogonal ao eixo 1, ambas amostras apresentaram dimensão 1,4 % inferior ao eixo 1, com comprimento de  $8,33 \pm 0,01$  mm.

Infer-se a partir dos dados de caracterização dimensional que, em amostras isotrópicas, as dimensões após a sinterização não foram influenciadas pela composição do sistema ligante, apresentando resultados muito similares em ambos eixos caracterizados, refletindo a estabilidade do processo e a baixa variação mesmo com processos realizados em condições diferentes.

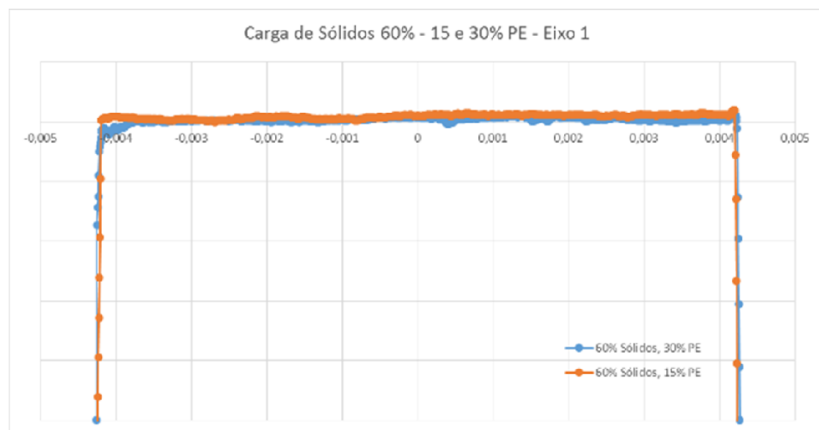


Figura 4.38 – Dimensional de amostras sinterizadas e processadas com carga de sólidos de 60% e sistema ligante com 15 e 30% PE no Eixo 1

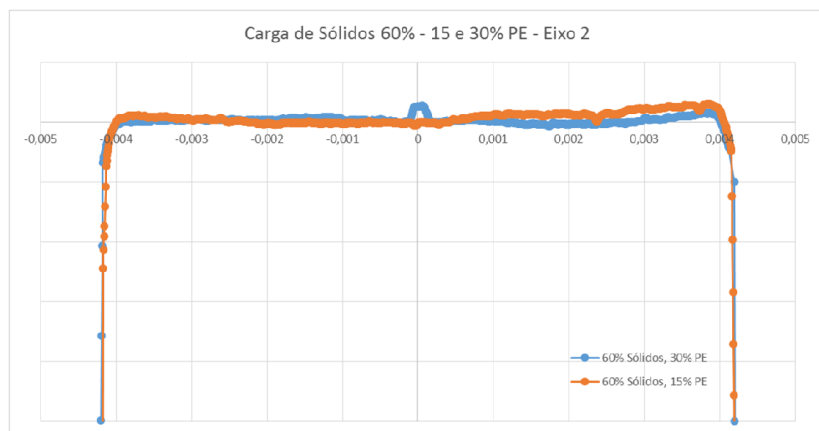


Figura 4.39 – Dimensional de amostras sinterizadas e processadas com carga de sólidos de 60% e sistema ligante com 15 e 30% PE no Eixo 2

No eixo 2, foi verificada sutil distorção nos dois sistemas ligantes testados, além de dimensão sistematicamente inferior (diferença de 0,11 mm – 1,4%). Esta diferença pode estar sendo causada por leve texturização induzida no preenchimento do molde ou mesmo pela possível presença de remanência nas partículas do pó, que acarretaria em um alinhamento espontâneo.

### 4.3.3 Avaliação Dimensional em Ímãs Anisotrópicos, com 60 % de carga de sólidos, alinhados em campo de alta e média intensidade

Em ímãs injetados sob campo, ou seja, com textura cristalina observa-se significativa diferença dimensional nas amostras após sinterização, resultado do fenômeno do encolhimento anisotrópico.

Na Fig. 4.40, é mostrado o resultado da avaliação dimensional de um ímã alinhado em campo de alta intensidade, com perfis caracterizados no Eixo 1 (direção de aplicação de campo) e no Eixo 2 (Ortogonal à aplicação de campo). A diferença na dimensão entre os eixos foi de 11,98 %. Em relação ao ímã isotrópico sinterizado, mostrado nas Figs. 4.38 e 4.39, o Eixo 1 tem dimensão 7,1 % inferior no ímã anisotrópico, enquanto que o Eixo 2 tem dimensão 3,8 % superior.

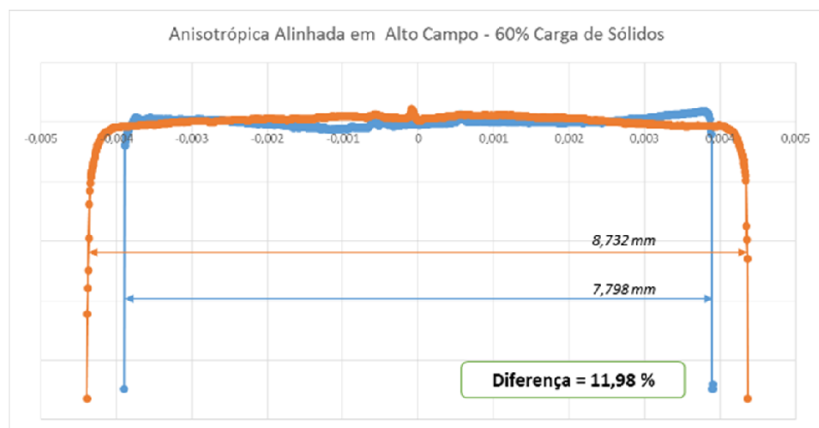


Figura 4.40 – Dimensional de um ímã com 60% de carga de sólidos, alinhado em campo de alta intensidade caracterizado no Eixo 1 (direção de aplicação de campo) na cor azul e no Eixo 2 (Ortogonal à aplicação de campo) na cor laranja

A ocorrência de anisotropia no encolhimento é resultado do crescimento preferencial nos grãos da fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  durante a sinterização. Considerando que o crescimento do cristal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  na solidificação da liga fundida se dá preferencialmente no plano basal desta fase (ABELL; HARRIS, 1988) acredita-se que na sinterização o mesmo fenômeno ocorra, com o transporte de matéria pela fase líquida e deposição preferencial nos eixos cristalinos  $a$  e  $b$  (perpendiculares ao eixo cristalino  $c$ , favorecido pelo alinhamento) conforme reportado pela literatura (MCGUINNESS; WILLIAMS; HARRIS, 1989).

Na amostra alinhada em médio campo, conforme mostrado na Fig. 4.41, a diferença dimensional entre os eixos foi de 9,89 %. Como indicado no subcapítulo 4.2.2, a amostra alinhada em médio campo apresenta menor

grau de textura ( $f_p = 85,6$  % contra 90,5 % na amostra alinhada em alto campo), comprovando que o encolhimento anisotrópico está diretamente relacionado ao nível de texturização cristalográfica.

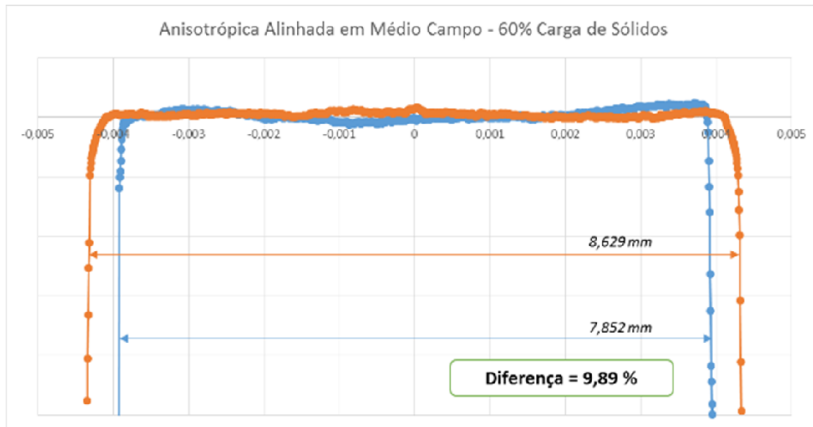


Figura 4.41 – Dimensional de um ímã com 60% de carga de sólidos alinhado em campo de média intensidade caracterizado nos Eixos 1 e 2

#### 4.3.4 Avaliação Dimensional em Ímãs Anisotrópicos, com 58 % de carga de sólidos, alinhados em campo de alta e média intensidade

O resultado da avaliação dimensional em ímãs com 58 % de carga de sólidos, alinhados em alto campo, caracterizados no eixo de alinhamento e perpendicularmente a este estão mostradas na Fig. 4.42.

Nota-se, em comparação à amostra com 60 % de carga de sólidos (Fig. 4.40), diferença superior das dimensões entre os dois eixos caracterizados, atingindo 14,49 %. Esta diferença está relacionada diretamente com o grau de textura obtido nestas duas cargas de sólidos. Neste ímã, o grau de textura avaliado no subcapítulo 4.2.3 era de  $f_p = 94,4$  %. Já o ímã com 60% de carga de sólidos e alinhado com a mesma intensidade de campo, o grau de textura encontrado era de  $f_p = 90,5$  %, o que mostra que maior grau de alinhamento tem resultado em maior anisotropia no encolhimento.

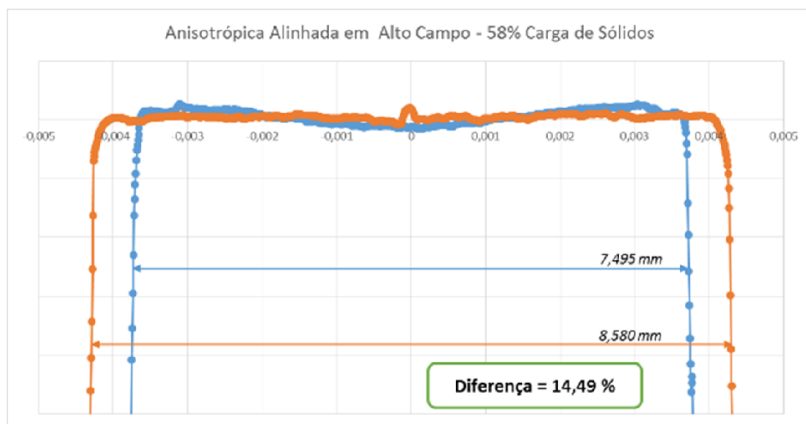


Figura 4.42 – Dimensional de um ímã com 58% de carga de sólidos, alinhado em campo de alta intensidade caracterizado nos Eixos 1 e 2

A Fig. 4.43 mostra o resultado da avaliação dimensional no ímã injetado com carga de sólidos de 58% porém alinhado em campo de média intensidade. Possuindo menor fator de textura ( $f_p = 91,8 \%$ ) que o ímã com igual carga de sólidos mas alinhado em alto campo, apresentou consequentemente menor anisotropia após a sinterização, de 13,59 %, porém ainda superior aos resultados dos ímãs com carga de sólidos de 60%.

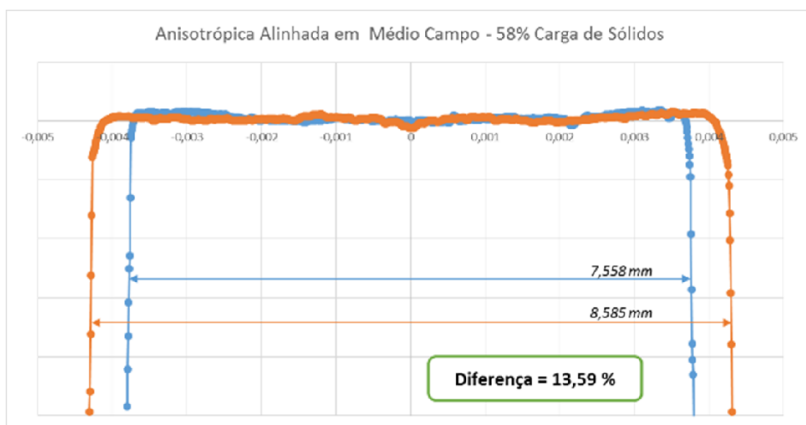


Figura 4.43 – Dimensional de um ímã com 58% de carga de sólidos, alinhado em campo de média intensidade caracterizado nos Eixos 1 e 2

#### 4.3.5 Análise da Correlação da Anisotropia do Encolhimento com o Grau de Textura

A literatura também aponta direta correlação entre a anisotropia do encolhimento e o grau de textura. No caso do processo tradicional de

fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B, o grau de textura pode ser controlado através da intensidade do campo de alinhamento. Os resultados obtidos pela literatura conforme mostra a Fig. 4.44, indicam encolhimento de ímãs isotrópicos entre 16 e 17%, assim como foi observado na Fig. 4.37 para ímãs fabricados via MPI (16,76 %). A partir da aplicação de campo, começa a ser induzida textura cristalina, e começam a surgir diferenças no encolhimento entre os eixos de alinhamento e no eixo perpendicular a este.

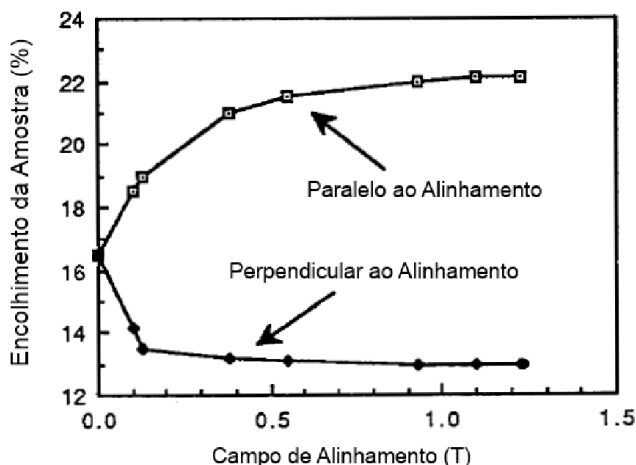


Figura 4.44 – Dados de encolhimento anisotrópico na direção de alinhamento e perpendicular a esta, em função da intensidade do campo de alinhamento (Traduzido de (MCGUINNESS; WILLIAMS; HARRIS, 1989))

Ao serem analisados os dados para a amostra injetada a 60% de carga de sólidos, foi relacionado o encolhimento na direção de alinhamento e perpendicular ao alinhamento em função do grau de textura, conforme mostrado na Fig. 4.45. Nota-se que um resultado similar ao processo de fabricação tradicional foi atingido na MPI, ao se comparar os resultados com os valores de literatura conforme a Fig. 4.44. Em ambos, no melhor cenário de grau de textura, o encolhimento na direção de alinhamento foi de cerca de 22 %, enquanto na direção perpendicular ao alinhamento foi de cerca de 13%. Entretanto não há, no resultado representado na Fig. 4.45, estabilização da diferença de encolhimento, sugerindo que a textura ainda pode ser aprimorada caso seja aplicado um campo de alinhamento de maior intensidade.

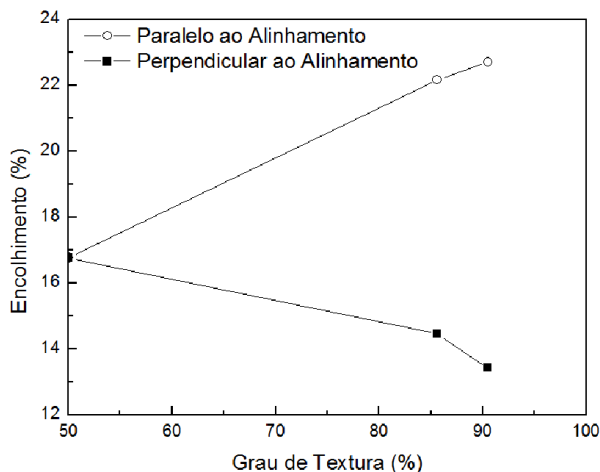


Figura 4.45 – Resultados do encolhimento anisotrópico nas direções perpendicular e paralelo ao alinhamento em função do grau de textura

Quando se utiliza carga de sólidos de 58%, o encolhimento é maior, inicialmente devido à própria diferença na carga de sólidos. A amostra isotrópica apresentou retração de 18,6 %, superior ao valor de 16,8 % encontrado no ímã fabricado com carga de sólidos de 60%. Esta diferença se deve ao menor empacotamento de partículas presente na carga de injeção com menor carga de sólidos, o que gera maior encolhimento devido à maior porosidade inicial nesta situação. Além disso, em amostras anisotrópicas, o maior grau de textura atingido nos ímãs fabricados com carga de sólidos de 58% causa maior diferença no encolhimento entre os eixos analisados. Neste cenário, a amostra com carga de sólidos de 58% alinhada em alto campo atingiu encolhimento de 25,7% na direção de alinhamento e 14,8% na direção perpendicular ao alinhamento.

Na Fig. 4.46, é mostrada a relação entre o grau de textura e a diferença entre o encolhimento no eixo de alinhamento e no eixo perpendicular a este. Esta diferença independe do encolhimento absoluto, este atrelado à carga inicial de sólidos, sendo diretamente proporcional apenas ao grau de textura cristalina, e ideal para estabelecer o comportamento dimensional após a sinterização. Esta correlação é a ferramenta ideal para se prever como a geometria da peça será alterada após a sinterização, fazendo o uso do grau de alinhamento, que por sua vez depende das variáveis de processo utilizadas e facilmente calculado a partir da caracterização magnética do ímã.

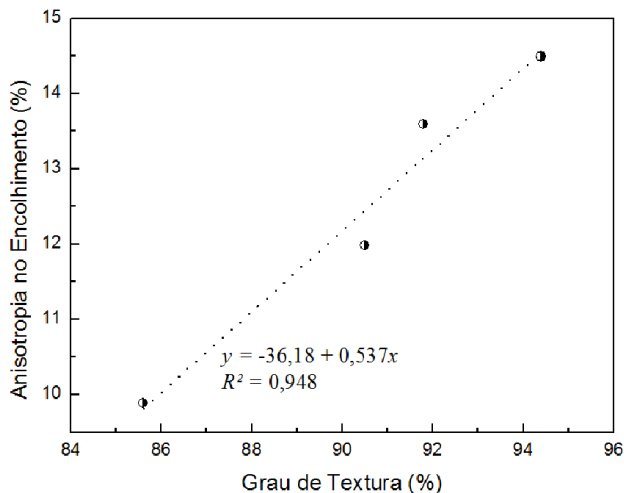


Figura 4.46 – Relação da anisotropia no encolhimento em função do grau de textura obtido via resultados experimentais em amostras fabricadas com diferentes cargas de sólidos e alinhadas em campos de diferentes intensidades

#### 4.4 Análise microestrutural dos efeitos do carbono em ímãs fabricados via MPI

Para o desenvolvimento do processo MPI voltado à fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B, com características similares a ímãs produzidos pelo processo da MP tradicional, um dos maiores desafios se encontrava na eliminação do carbono residual de um dos principais elementos da MPI que é o sistema ligante. Desde as primeiras etapas deste desenvolvimento, observava-se a importância deste elemento e seu impacto direto nas propriedades magnéticas mesmo em pequenas quantidades.

A Fig. 4.47 relaciona o teor de carbono com as principais propriedades magnéticas no ímã fabricado via MPI. Este carbono teve origem na decomposição dos polímeros do sistema ligante durante a extração térmica, sob atmosfera de  $H_2$ . As diversas quantidades residuais de carbono foram alcançadas através de diferentes taxas de aquecimento durante a extração térmica. Esta taxa impacta o teor de carbono residual pois a atmosfera relativa de hidrogênio reage com as cadeias poliméricas dos componentes do sistema ligante, gerando subprodutos voláteis, como metano ( $CH_4$ ). Em aquecimentos rápidos, não há tempo suficiente para todo o sistema ligante ser decomposto, levando os polímeros remanescentes a



sofrerem pirólise a partir de uma certa temperatura, o que fixa o carbono resultante deste processo na amostra.

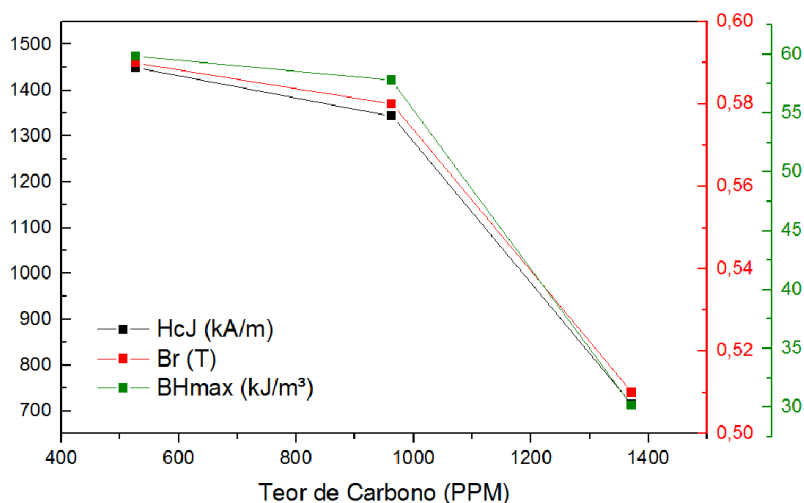


Figura 4.47 – Relação das principais propriedades magnéticas em função do teor de carbono residual no ímã sinterizado, em PPM

Ainda na Fig. 4.47 observa-se que mesmo teores de 1400 PPM são capazes de reduzir significativamente a coercividade, afetando consequentemente outras propriedades como a remanência e o produto-energia máximo. Este efeito já foi reportado pela literatura (MINOWA; SHIMAO; HONSHIMA, 1991). Esta mostrou que a coercividade é diretamente relacionada com os teores de carbono e oxigênio nos ímãs, conforme mostra a Fig. 4.48. Observa-se que o efeito do carbono é muito mais deletério, apresentando efeito mais intenso na redução da coercividade mesmo em teores inferiores ao oxigênio. Nas amostras fabricadas via MPI, o teor de oxigênio se manteve constante, o que leva à conclusão de que a redução da coercividade reportada na Fig. 4.48 se deve principalmente ao acréscimo no teor de carbono.

O mecanismo de ação do carbono na redução da coercividade ainda não é bem compreendido, mas ele parece agir de modo distinto quando em altas ou baixas concentrações. A Fig. 4.49 mostra a microestrutura de um ímã processado via MPI, com extração de ligantes em atmosfera inerte, o que causou aumento no teor de carbono para 5200 PPM. Este resultado foi obtido em um trabalho (UENAL, 2012) desenvolvido na MPI de Nd-Fe-B em parceria com a pesquisa relatada neste documento.

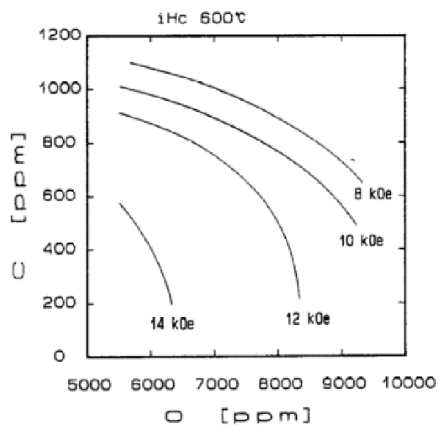


Figura 4.48 – Relação da coercividade com os teores de carbono e oxigênio (MINOWA; SHIMAO; HONSHIMA, 1991)

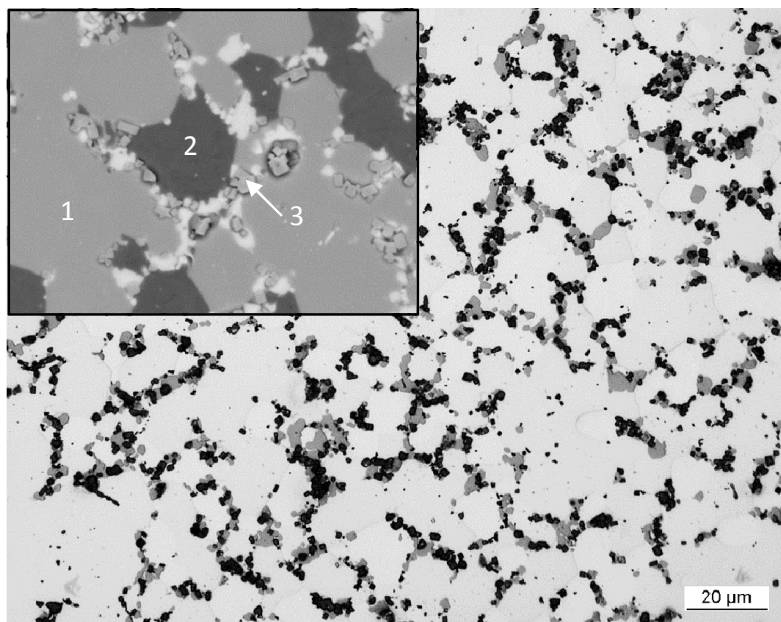
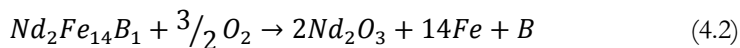
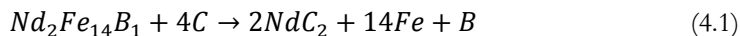


Figura 4.49 – Microscopia óptica de Nd-Fe-B, fabricado via MPI e com alto teor residual de carbono, decorrente do processamento. No destaque, BSE-MEV da mesma amostra, com regiões determinadas via EDS nas regiões numeradas: 1)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , 2)  $\alpha$ -Fe, 3) óxidos e carbeto de neodímio (UENAL, 2012)

Observa-se que o alto teor de carbono causou a desproporção de parte da fase  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , gerando ilhas de  $\alpha\text{-Fe}$ , além de óxidos e carbetos de neodímio. As possíveis reações de desproporção, tanto para o oxigênio quanto para o carbono estão mostradas a seguir.



A presença de fase rica em Nd parece ser responsável pela tolerância a alguma quantidade de carbono e oxigênio presentes no ímã, sem redução significativa da coercividade. Esta fase atua como fonte de Nd, capturando e estabilizando estes elementos na forma de óxidos e carbetos sem que ocorra desproporção da fase 2:14:1.

Outros carbetos também podem ser formados, conforme relatos da literatura (PAN et al., 1998), que estudou alterações nas fases presentes de ímãs à base de Nd-Fe-B com adições de carbono e notou a desproporção da fase 2:14:1, com a formação de ferro livre e carbetos de neodímio do tipo  $\text{NdC}_2$  e  $\text{Nd}_2\text{C}_3$ . Na Fig. 4.50, é apresentado o resultado da difração de raios x da amostra representada na Fig. 4.49. Pelo difratograma fica evidente a desproporção da fase 2:14:1, que aparece em muito menor intensidade que as reflexões características do  $\alpha\text{-Fe}$ .

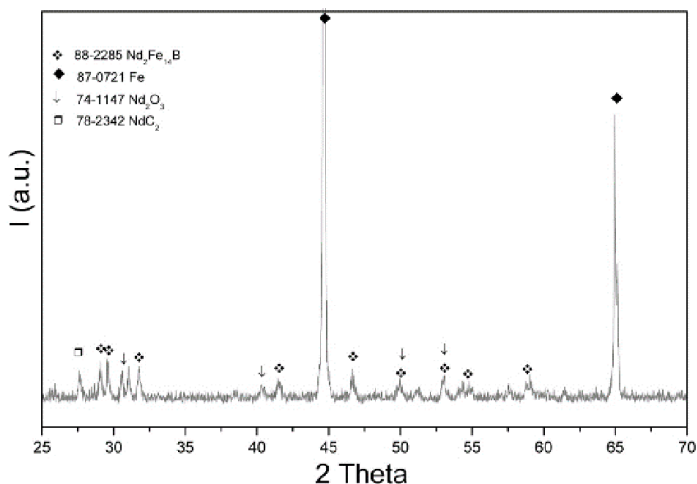


Figura 4.50 – Difração de raios x de ímã processado via MPI com alto teor de carbono residual (UENAL, 2012)

A formação de  $\alpha$ -Fe é causadora de drástica queda na coercividade, pois trata-se de uma fase ferromagnética mole. Mesmo em pequenas proporções, a presença de  $\alpha$ -Fe na microestrutura atua como nucleadora de domínios reversos, dada sua baixa coercividade decorrente de sua baixa anisotropia magnetocristalina. Uma vez nucleados, estes domínios iniciam o processo de desmagnetização que se espalha por todo o ímã.

Entretanto, com teores menos pronunciados de carbono como nos ímãs mostrados na Fig. 4.47, não há formação perceptível de  $\alpha$ -Fe, e ainda assim o efeito de redução na coercividade é notável. Deste modo, questiona-se o mecanismo de ação do carbono e a causa da diferença de coercividade ainda presente nas amostras fabricadas via processo MP tradicional e processo MPI. A Fig. 4.51 mostra a comparação de ímãs isotrópicos fabricados via processo MP tradicional e processo MPI com duas taxas de extração térmica de ligantes que conduzem a teores residuais de carbono distintos.

Nota-se que o teor de carbono influenciou a coercividade nos ímãs fabricados via MPI, como mostrado em resultados anteriores. Entretanto, o ímã fabricado via processo MP tradicional apresenta teor de carbono intermediário (780 PPM, similar ao teor da matéria prima) e possui coercividade superior, ainda que possua teor carbono acima do ímã MPI (0,5 °C/min – 530 PPM). Este fato significa que o teor de carbono por si não define as propriedades do ímã, sendo bastante importante o modo que este carbono encontra-se disperso na microestrutura.

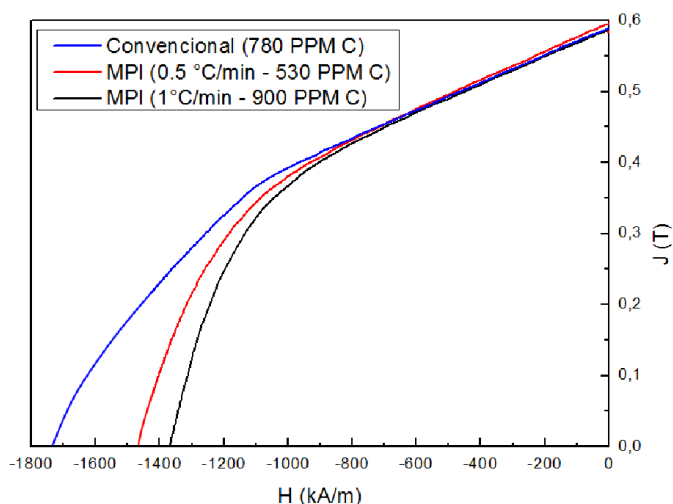


Fig. 4.51 – Curvas de desmagnetização comparativas entre ímãs processados via processo MP tradicional e MPI, com indicação do teor residual de carbono

No ímã fabricado pelo processo MP tradicional, o carbono tem origem como impureza nos metais-base para a fundição da liga. Já nos ímãs fabricados via MPI, a este carbono já presente no pó da liga Nd-Fe-B, soma-se o carbono adicionado pelo processo através da decomposição térmica dos componentes do sistema ligante. Pela natureza do processo, estes resquícios do sistema ligante, ricos em carbono, deveriam estar localizados na superfície das partículas, região que após a sinterização será convertida na região intergranular do ímã.

Nas Figs. 4.52 e 4.53, são mostradas imagens realizadas via TOF-SIMS da microestrutura e mapa de composição química de ímã de Nd-Fe-B fabricado via MPI com teor de carbono elevado, cerca de 1500 PPM.

Foi analisada uma profundidade de cerca de 1,9  $\mu\text{m}$  da amostra e os teores de Fe, Nd, C e O foram quantificados em um mapa de cores relativo à intensidade do sinal destes elementos. É possível identificar áreas com elevado sinal de ferro associadas à presença de neodímio, o que poderia sugerir a presença de uma fase distinta, formada por estes dois elementos. O aumento do sinal não necessariamente significa maior concentração, mas também pode estar relacionado à diferença de dureza desta fase, levando a maiores taxas de remoção desta pelo feixe de íons.

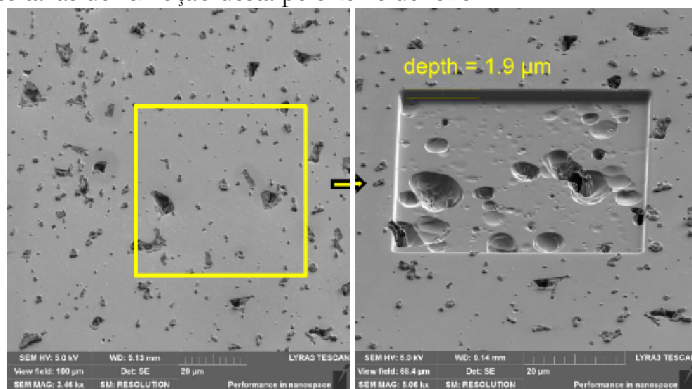


Fig 4.52 – Imagem da área da amostra analisada via TOF-SIMS antes e depois da caracterização

Pode ser observada também uma grande dispersão do carbono e do oxigênio, concentrados em ilhas e uma sobreposição destas áreas com regiões ricas em Nd. Este resultado sugere que a fase rica em Nd concentra estes contaminantes, conforme também relatado pela literatura (MINOWA; SHIMAO; HONSHIMA, 1991). Esta captura do carbono pela fase rica em Nd pode se dar durante a sinterização, onde esta fase é líquida, e o carbono proveniente do sistema ligante está localizado na superfície das partículas.

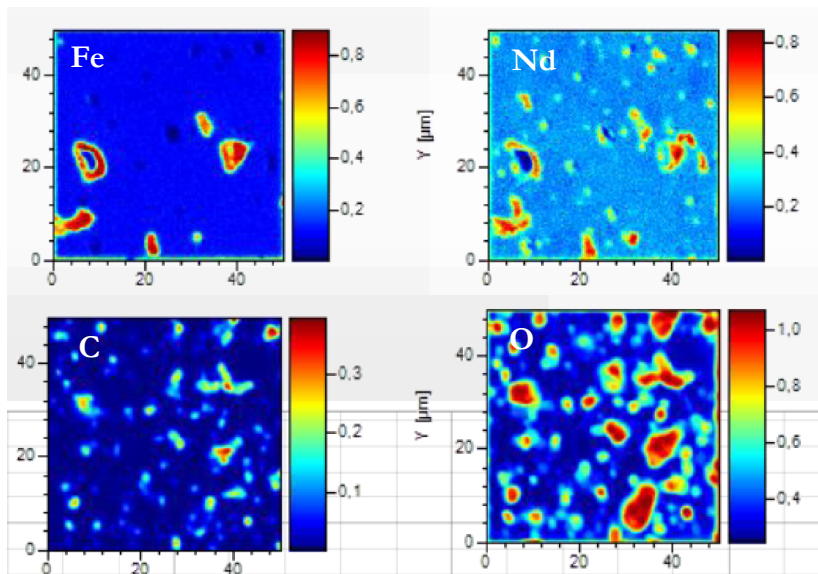


Fig. 4.53 – Resultados do mapeamento de elementos Fe, Nd, C e O na microestrutura via TOF-SIMS

O mapeamento dos elementos principais na microestrutura também foi realizado via EPMA-WDS, capaz de detectar elementos de baixo peso molecular como carbono e está mostrado na Fig. 4.54. A concentração de cada elemento está relacionada à cor, sendo que o azul representa baixa concentração, verde média concentração e vermelho, alta concentração. Observa-se sobreposição das áreas ricas em neodímio, e pobres em ferro, com as áreas que contêm mais carbono. Este fato reafirma os resultados detectados pela técnica TOF-SIMS e pela literatura da concentração do carbono na fase rica em Nd.

Ainda de acordo com a Fig. 4.55, o ferro está homogeneamente disperso pela amostra, com exceção das áreas ricas em neodímio, onde a concentração diminui. Assim, não é possível identificar a presença de  $\alpha$ -Fe nas análises WDS. A micrografia realizada em FEG-MEV, mostradas na Fig. 4.55 também não indicou formação de  $\alpha$ -Fe na amostra com 1500 PPM de carbono, que em imagem de contraste de composição seria passível de detecção (cor mais escura que a fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ ). Entretanto é possível observar precipitados dentro das regiões de fase rica em Nd, como mostra a Fig. 4.56.



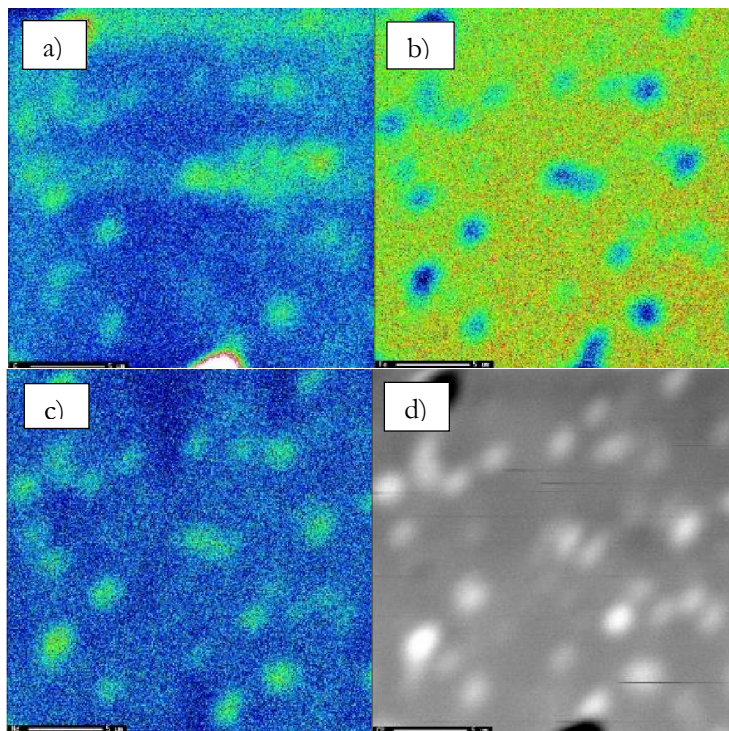


Figura 4.54 – Imagens de mapeamento de elementos via WDS representando a) carbono, b) ferro, c) neodímio e d) imagem BSE-MEV

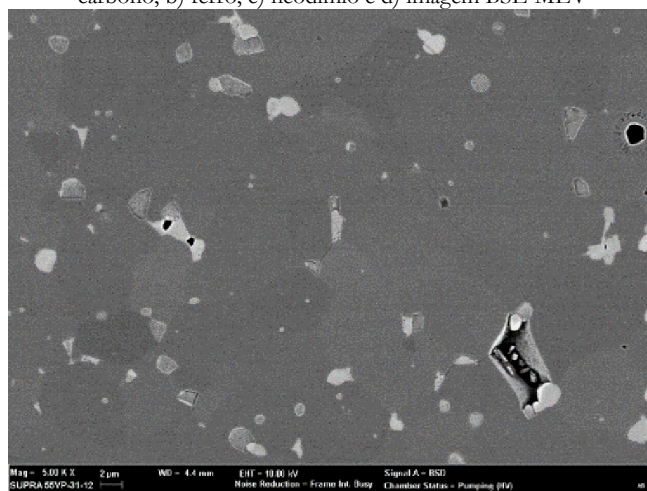


Figura 4.55 – Micrografia BSE-MEV de ímã fabricado via MPI, com teor de carbono de 1500 PPM

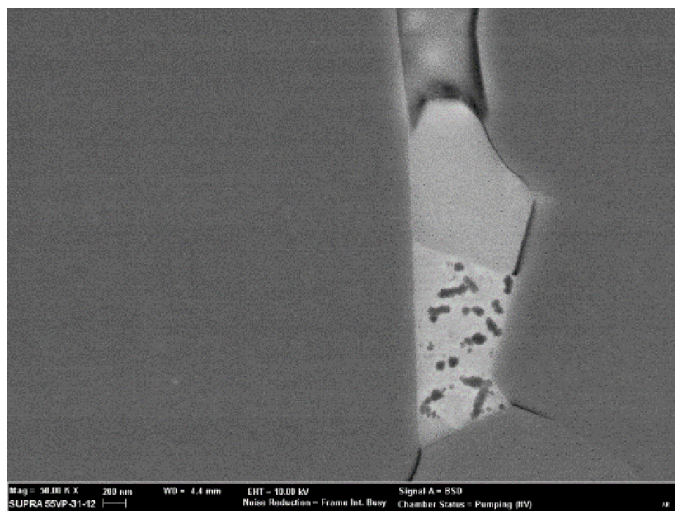


Figura 4.56 – Detalhe da Fig. 4.55 de precipitados internos à fase rica em neodímio

Estes precipitados, caso estejam localizados em região inter ou intragranular, podem ser a causa da redução da coercividade mesmo sem a presença de uma fase magneticamente mole como o  $\alpha$ -Fe, por atuar como ponto de nucleação de domínios reversos. Para melhor investigação de precipitados nessa escala, se faz necessária a análise destes ímãs com técnicas com maior poder de resolução como a microscopia de transmissão (MET).

As Figs. 4.57 e 4.58 mostram imagens de alta resolução realizadas via MET de uma lamela fabricada a partir de um ímã Nd-Fe-B fabricado via MPI com concentração de carbono de 1500 PPM. É possível notar a presença de estruturas da ordem de 50 nm dispersas pela matriz da fase 2:14:1. Dado o tamanho reduzido, não foi possível detectar a composição química destas estruturas pelas técnicas disponíveis, mas que, independentemente dela, podem ser importantes na resistência à desmagnetização deste ímã. Sendo um ponto de perturbação (descontinuidade) dentro dos grãos, os precipitados podem reduzir localmente a anisotropia magnetocristalina, do mesmo modo que nas áreas dos contornos de grão de acordo com as teorias mais aceitas para a geração de coercividade nos ímãs de Nd-Fe-B (KRONMÜLLER; DURST; SAGAWA, 1988; RAMESH; SRIKRISHNA, 1988). Com a redução da anisotropia local, há maior probabilidade de nucleação de domínios reversos, consequentemente afetando a coercividade.



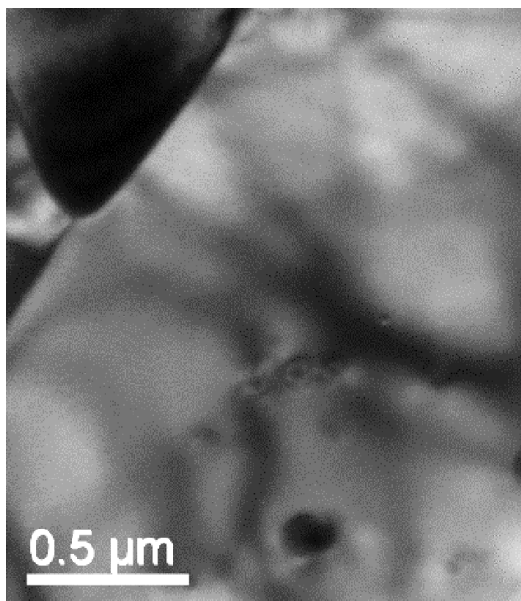


Figura 4.57 – Imagem MET realizada em lamela de ímã fabricado via MPI com teor de carbono de 1500 PPM

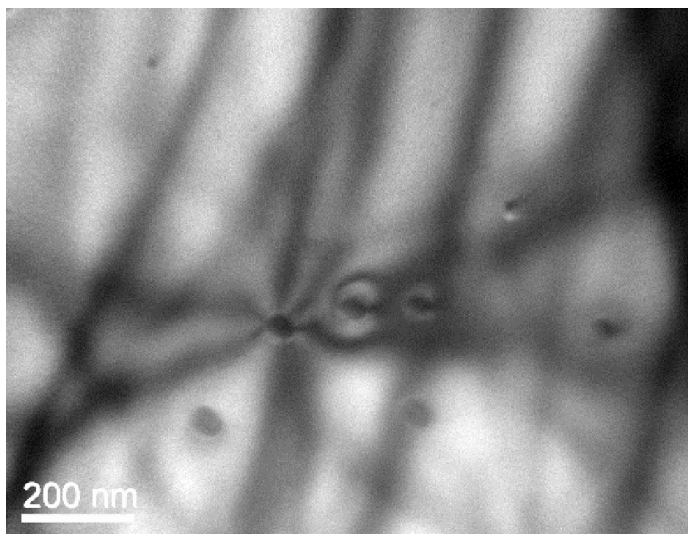


Figura 4.58 – Detalhe da imagem 4.57 mostrando a presença de precipitados internos de cerca de 50 nm

Estando localizados no interior do grão, estes precipitados podem ter origem na superfície das partículas do pó, que foram aprisionadas durante a sinterização com o crescimento do grão. Quanto à sua composição, infere-se que possam estar relacionadas ao carbono já que estas não estão presentes nos ímãs com menor teor destes elementos. Assim, podem ser formadas de carbeto de neodímio provenientes da reação do carbono residual do sistema ligante com o neodímio da fase líquida durante a sinterização.

Não descarta-se que estes precipitados possam ser compostos de  $\alpha$ -Fe, provenientes da reação do carbono com a fase 2:14:1. Neste caso, a ação destes precipitados seria ainda mais danosa à coercividade uma vez que a nucleação de domínios reversos se daria mesmo sem ação de campo desmagnetizante, por se tratar de uma fase ferromagnética mole.

Considerando que as análises de MET são muito localizadas não se pode afirmar que, embora não encontrados nas amostras analisadas (Fig. 4.59), outros precipitados possam existir sobretudo na região intergranular, onde, devido à maior concentração de neodímio e carbono a formação de carbonetos seria mais provável. A região intergranular é aceita pela literatura como origem dos processos de desmagnetização dos ímãs à base de Nd-Fe-B por se tratar de uma região de descontinuidade da rede cristalina, com maior probabilidade de ocorrência de defeitos críticos nucleadores de domínios reversos. A alteração da continuidade da fase rica intergranular também é vista como importante mecanismo de geração de coercividade (FIDLER, 1987), uma vez que essa fase cria um desacoplamento dos grãos, impedindo que os domínios reversos nucleados em um grão cresçam para o grão vizinho, espalhando o processo de desmagnetização por todo o ímã.

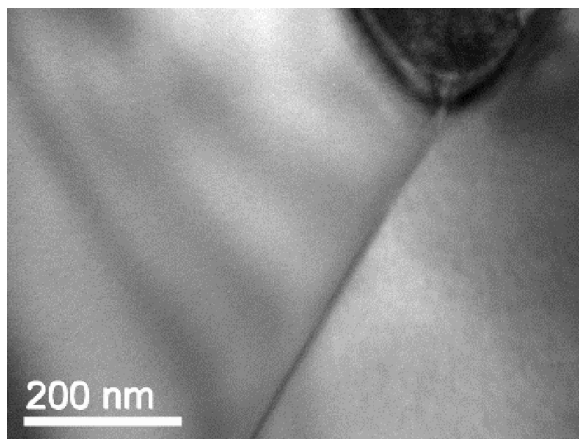


Figura 4.59 – Contorno de grão com formação contínua observado via MET em amostra com 1500 PPM de carbono

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo foi capaz de adaptar o processo da moldagem de pós por injeção à fabricação de ímãs à base de Nd-Fe-B, obtendo-se propriedades magnéticas superiores às reportadas pela literatura, além do entendimento das variações dimensionais nos ímãs sinterizados com e sem textura cristalina.

Foi encontrada a direta relação das propriedades magnéticas finais com os teores de carbono e oxigênio definidas pela rota de processamento. Com o ajuste do processo e manutenção destas impurezas em níveis baixos foi possível fabricar ímãs via MPI com coercividade acima de 1500 kA/m. Com relação ao teor de oxigênio, o controle se dá pelo uso de ambientes anaeróbicos na etapa de mistura do pó e extração de ligantes. Já o teor de carbono pode ser minimizado pelo menor teor de ligantes na carga de injeção, no uso de extração térmica em atmosfera reativa de hidrogênio, além da utilização de taxas de aquecimento bastante reduzidas.

O processo de alinhamento cristalográfico durante o processo de injeção obteve êxito em prover textura cristalina aos ímãs injetados neste sistema, sendo esta verificada através de diversos métodos, tanto através da caracterização magnética quanto de métodos de imagem e DRX. O grau de textura mostrou-se diretamente proporcional ao campo aplicado e inversamente proporcional à carga de sólidos utilizada na carga de injeção, além de que não foram encontradas diferenças significativas entre a textura no centro e na periferia do ímã. O uso de menor carga de sólidos faz necessária a desmagnetização prévia do corpo injetado para que seja mantida a integridade da peça. Nas condições otimizadas de processo atingiu-se grau de textura acima de 94%, compatível com a textura encontrada em ímãs fabricados através do processo MP tradicional.

A aplicação de tratamentos térmicos pós-sinterização mostrou melhoria na coercividade dos ímãs, com aumento superior a 20%. As temperaturas de tratamento estudadas, de 520 e 550 °C não apresentaram diferença significativa em nenhuma das situações testadas.

A avaliação dimensional dos ímãs fabricados via MPI mostrou que o sistema ligante multi-componente utilizado foi capaz de manter íntegra a geometria da peça nas etapas de processo posteriores. Após a sinterização não houve distorção ou perda de forma significativas. Nas amostras isotrópicas a retração linear foi homogênea de 16,8 %, e a alteração na composição do sistema ligante não causou variação nesta retração. Nas amostras anisotrópicas, a direção de alinhamento apresenta retração superior às duas outras direções perpendiculares a esta. A diferença entre estas

retrações foi detectada ser diretamente proporcional ao grau de textura do ímã, e oscilou entre 10 e 15% entre a gama de graus de textura avaliados.

Como esperado, foi encontrado que a presença de carbono, resíduo da extração do sistema ligante afeta significativamente a coercividade do ímã. Em altos teores, acima de 5000 PPM o carbono desproporciona a fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ , liberando  $\alpha\text{-Fe}$ , e levando a coercividade a níveis muito baixos. Em menores teores de carbono, o mecanismo de ação deste efeito não é muito claro. As caracterizações microestruturais mostraram que o carbono está concentrado nas regiões de fase rica em neodímio. Análises em microscopia de transmissão encontraram precipitados nanométricos na região intragranular que podem estar relacionados ao carbono e possivelmente estão relacionados com os processos de desmagnetização que induzem menor coercividade em ímãs com alto teor deste elemento. Agindo na fase líquida durante a sinterização, o carbono também pode estar influenciando na formação de uma fase intergranular contínua, reconhecido pela literatura como um dos mecanismos de coercividade dos ímãs à base de Nd-Fe-B.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELL, J. S.; HARRIS, I. R. Modification of the microstructure of Nd 15 Fe 77 B 8 alloy by controlled solidification. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 24, n. 2, p. 1620–1622, 1988.

AIC ENGINEERING. **Complex Shaped Magnets**. Disponível em: <<http://www.aicengineering.com/>>. Acesso em: 1 abr. 2014.

BERNARDI, J. et al. Microstructural analysis of strip cast Nd–Fe–B alloys for high (BH)<sub>max</sub> magnets. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 6396, 1998.

BRANAGAN, D. J.; KRAMER, M. J.; MCCALLUM, R. W. Transition metal carbide formation in the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B system and potential as alloying additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 244, n. 1-2, p. 27–39, nov. 1996.

CHENG, L. H.; HWANG, K. S.; FAN, Y. L. Molding Properties and Causes of Deterioration of Recycled Powder Injection Molding Feedstock. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40, n. 13, p. 3210–3216, 27 out. 2009.

DAVIES, B. E.; MOTTRAM, R. S.; HARRIS, I. R. Recent developments in the sintering of NdFeB. **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, n. 1-3, p. 272–281, jan. 2001.

FERNENGEL, W.; LEHNERT, A.; KATTER, M. Examination of the degree of alignment in sintered Nd-Fe-B magnets by measurements of the remanent polarizations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 158, n. 1996, p. 19–20, 1996.

FIDLER, J. On the role of the Nd-rich phases in sintered Nd-Fe-B magnets. **Magnetism, IEEE Transactions on**, v. M, n. 5, p. 2106–2108, 1987.

GERMAN, R. M. **Powder Injection Molding**. Princeton: MPIF, 1990. p. 521

GIVORD, D. et al. Determination of the degree of crystallites orientation in permanent magnets by X-ray scattering and magnetic measurements. **Journal de Physique**, v. 9, n. 46, p. 313–317, 1985.

GSCHNEIDNER, K. A.; CALDERWOOD, F. W. The carbon-rare earth systems. **Journal of Phase Equilibria**, v. 7, n. 5, p. 421–436, 1986.

GUTFLEISCH, O. et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. **Advanced materials**, v. 23, n. 7, p. 821–42, 15 fev. 2011.

HARRIS, I. R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> magnetic alloy. **Journal of Less-Common Metals**, v. 106, p. L1–L4, 1985.

HARTWIG, T. et al. **Feasibility Study on the MIM of anisotropic NdFeB Magnets**. Proceedings of Euro PM2004. **Anais**. 2004

INTEREMPRESAS. **Metal Injection Molding**. Disponível em: <<http://www.interempresas.net/Metal-forming/Articles/39195-The-metal-injection-moulding.html>>. Acesso em: 10 maio. 2014.

JJ GROUPS. **PM Advantages**. Disponível em: <<http://www.jjgroups.com/Economic-Advantages.html>>. Acesso em: 1 maio. 2014.

KANEKO, Y.; TOKUHARA, K.; ISHIGAKI, N. Research on high performance Nd-Fe-B sintered magnets. **Vacuum**, v. 47, p. 907–910, 1996.

KHLOPKOV, K. et al. Local texture in Nd–Fe–B sintered magnets with maximised energy density. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 365, n. 1-2, p. 259–265, fev. 2004.

KHLOPKOV, K. et al. Evolution of interaction domains in textured fine-grained Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 2, p. 023912, 2007.

KIM, H. T.; KIM, Y. B.; KIM, H. S. Magnetic properties and texture of NdFeB magnets fabricated by current-applied-pressure-assisted process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 224, n. 2, p. 173–179, mar. 2001.

KIM, S. H. et al. High coercive Nd–Fe–B magnets fabricated via two-step sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 22, p. 2851–2854, nov. 2011.

KRONMÜLLER, H.; DURST, K. D.; SAGAWA, M. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 74, n. 1988, p. 291–302, 1988.

LEE, S. H. et al. Properties of anisotropic Nd(Fe, Co)B type sintered magnets produced by powder injection moulding. **Powder Metallurgy**, v. 41, n. 3, p. 185–188, 1998.

LEE, S. H. et al. Effects of binder and thermal debinding parameters on residual carbon in injection moulding of Nd(Fe,Co)B powder. **Powder Metallurgy**, v. 42, n. 1, p. 41–44, jan. 1999.

MCGUINNESS, P. J.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R. Sintering behaviour of NdFeB magnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 25, n. 5, p. 3773–3775, 1989.

MENUSHENKOV, V. P.; SAVCHENKO, A. G. Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd–Fe–B sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 258–259, p. 558–560, mar. 2003.

MINOWA, T.; SHIMAO, M.; HONSHIMA, M. Microstructure of Nd-rich phase in Nd-Fe-B magnet containing oxygen and carbon impurities. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 97, p. 107–111, 1991.

PAN, F. et al. Some new Nd-rich carbides formed by solid state reaction of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B and carbon. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, n. 5, p. 488, 1998.

RAMESH, R.; SRIKRISHNA, K. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I. Theory. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 11, p. 6406, 1988.

RANDLE, V.; ENGLER, O. **Introduction to texture analysis: macro-texture, microtexture and orientation mapping**. [s.l.] Gordon and Breach Science Publishers, 2000. p. 127–151

SAGAWA, M. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 6, p. 2083, 1984a.

SAGAWA, M. et al. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 20, n. 5, p. 1584–1589, set. 1984b.

SCHLÄFER, D. et al. Analysis of Texture Distribution in NdFeB Hard Magnets by Means of X-Ray Diffraction in BRAGG-BRENTANO Geometry. **Textures and Microstructures**, v. 26-27, p. 71–81, 1996.

TAKAHASHI, M. et al. High performance Nd–Fe–B sintered magnets made by the wet process. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 6402, 1998.

TIAN, J. et al. 2:17-type SmCo magnets prepared by powder injection molding using a water-based binder. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 17, p. 2168–2171, set. 2008.

UENAL, N. **Development and Characterization Investigations of Ceramic Composites and Hard Magnets Fabricated by Powder Injection Molding**. [s.l.] Istanbul Technical University, 2012.

VIAL, F. et al. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242-245, p. 1329–1334, abr. 2002.

WOODCOCK, T. G. et al. Interaction domains in high-performance NdFeB thick films. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 9, p. 826–829, maio 2009.

WOODCOCK, T. G.; GUTFLEISCH, O. Multi-phase EBSD mapping and local texture analysis in NdFeB sintered magnets. **Acta Materialia**, v. 59, n. 3, p. 1026–1036, fev. 2011.

YAMASHITA, O.; ASANO, M.; SAIGO, T. **Process for preparing R-Fe-B type Sintered Magnets employing the Injection Molding Method**. USA. United States Patent, , 27 jun. 1995. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US5427734>>. Acesso em: 30 maio. 2011



YAMASHITA, O.; ASANO, M.; SAIGO, T. **A Process for preparing R-Fe-B type Sintered Magnets employing the Injection Molding Method.** European Patent Office, 24 set. 1997. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/EP0576282.html>>. Acesso em: 30 maio. 2011